



HAL
open science

Approche expérimentale et théorique pour l'étude de l'extraction de l'acide nitrique et de certains produits de fission

Valentin Dru

► **To cite this version:**

Valentin Dru. Approche expérimentale et théorique pour l'étude de l'extraction de l'acide nitrique et de certains produits de fission. Autre. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONT089 . tel-03329625

HAL Id: tel-03329625

<https://theses.hal.science/tel-03329625v1>

Submitted on 31 Aug 2021

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 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED459)

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)

Approche expérimentale et théorique pour l'étude de l'extraction de l'acide nitrique et de certains produits de fission

Présentée par Valentin DRU

Le 10 décembre 2020

Sous la direction de Jean-François DUFRECHE

Devant le jury composé de

M^{me} Isabelle BILLARD, DR CNRS, INP Grenoble

M. Olivier BERNARD, CR CNRS, Sorbonne Université

M^{me} Bénédicte PRELOT, DR CNRS, Université de Montpellier

M^{me} Hélène BERTHOUMIEUX, CR CNRS, Sorbonne Université

M. Jean-François DUFRECHE, PR, Université de Montpellier

M. Christian SOREL, Ingénieur, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Directeur de thèse

Encadrant



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciement

Ces travaux de recherche ont été effectués d'octobre 2017 à octobre 2020 au CEA de Marcoule dans le cadre d'un cofinancement entre le CEA, Orano et EDF. Je remercie Monsieur Stéphane Grandjean pour m'avoir accueilli au sein du Service d'études des Procédés de Dissolution et de Séparation.

Je remercie Monsieur Jean-François Dufrière d'avoir dirigé cette thèse et Monsieur Christian Sorel tout d'abord pour m'avoir accueilli au sein du LCPE mais surtout pour avoir été mon encadrant lors de ces travaux. Je leur suis reconnaissant de la confiance et de la liberté qu'ils m'ont accordées durant ces trois années pour la réalisation de ce travail. C'est grâce à leurs précieux conseils que celui-ci a pu aboutir à ce qu'il est.

Madame Isabelle Billard et Monsieur Olivier Bernard m'ont fait l'honneur d'être rapporteur de mon travail et je les en remercie. Que Mesdames Bénédicte PreLOT et Hélène Berthoumieux soient également remerciées d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Je suis aussi tout particulièrement reconnaissant à Monsieur Nicolas Vigier et Madame Ana Gil Martin pour avoir suivi l'avancement de ces travaux en tant que correspondants avec Orano et à Madame Marie Caisso pour avoir fait de même en tant que correspondante avec EDF.

Un grand merci à toute l'équipe de (l'ex-)LCPE pour tous ces repas passés ensemble. Un merci tout particulier à Solenne et Gilles qui m'ont accepté en stage au CEA avant cette thèse, à Anne pour m'avoir initié au travail en laboratoire au CA, à Eugen pour tous ces précieux conseils, aux filles d'Atalante pour m'avoir chaleureusement accueilli dans et aidé lors de mes venues au L28...

Merci aussi à toutes les personnes de G1 avec qui j'ai partagé de nombreux moments de bonne humeur : Christian, Michel, Patricia, Sébastien, Marlène, Isabelle...

Je tiens également à remercier tous ceux qui sont devenus plus que des collègues ces trois dernières années :

À Ella, pour toutes ces randonnées à travers la région et pour tous ces repas partagés pendant la rédaction de ce manuscrit. À Valérie, pour sa bonne humeur, ses conseils et surtout pour ses délicieuses confitures ! À Simon, pour toutes ces soirées d'escalades qui finissaient souvent autour d'une bière dans les bars avignonnais. À Julien, notre grimpeur expert, qui a su trouver les mots pour nous encourager à monter toujours plus haut ("il y a un saus'!"). À Amandine, pour son goût partagé des jeux d'énigme. À Florian, pour toutes ces expériences musicales qui égayaient le laboratoire. À Clémence, pour ces petits mots sur ma sorbonne. Aux petits stagiaires Mylène et Florent, pour les fondues et les dégustations de vins jaunes. Et enfin, à Audrey, pour avoir partagé ma vie ces deux dernières années, pour toute son aide et son soutien lors de ce travail (tu aurais mérité ton nom sur la 1^{re} page :p). Tout ce que je pourrais écrire ne suffirait pas à te témoigner ce que je ressens.

Je remercie également Catherine et Michel pour leur accueil et leur aide dans ce grand départ à venir.

Pour terminer, un immense merci à ma famille qui m'a ~~supporté~~ soutenu toutes ces années. À mes parents (et beaux-parents !) pour m'avoir donné les moyens d'aller si loin et à mon frère sans qui cette vie aurait été bien différente...

Table des matières

Introduction	13
1 Étude bibliographique et méthodologies pour l'acquisition des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle et du nitrate de zirconium	18
1.1 Définitions : que sont les données binaires ?	18
1.2 Méthodologie pour l'acquisition de données binaires	20
1.3 Cas où les données binaires ne sont pas directement accessibles : quelles alternatives ?	22
1.3.1 Recours à des solutions ternaires	22
1.3.1.1 Approche des solutions simples et règle de Zdanovskii	23
1.3.1.2 Masse volumique et solutions simples	25
1.3.1.3 Limitation de la théorie des solutions simples	25
1.3.1.4 Méthodologie d'acquisition de données à partir de mélanges ternaires	27
1.3.2 Recours à des analogues	27
1.3.2.1 Méthode de Kusik-Meissner-Tester (KMT)	27
1.3.2.2 Méthode de Bromley	31
1.3.3 Conclusion	31
1.4 La chimie du ruthénium pour l'acquisition de données binaires	32
1.4.1 Généralités	32
1.4.2 Formation et stabilité des complexes de ruthénium	34
1.4.2.1 Les complexes de ruthénium en milieu nitrique	34
1.4.2.1.a Complexes nitrates	35
1.4.2.1.b Complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates	38
1.4.2.2 Hydrolyse des complexes de ruthénium en milieu nitrique	39
1.4.2.2.a Influence de la concentration en acide nitrique	39
1.4.2.2.b L'influence de la température	40
1.4.2.2.c Stabilité thermodynamique	41
1.4.2.3 Les complexes de ruthénium en milieu aqueux	41
1.4.3 Conclusion	42
1.5 La chimie du zirconium pour l'acquisition de données binaires	43
1.5.1 Généralités	43
1.5.2 Formation et stabilité des complexes de zirconium	45
1.5.2.1 Le zirconium : une chimie complexe	45
1.5.2.2 Complexes de zirconium hydrolysés	45
1.5.2.3 Hydrolyse du zirconium en milieu nitrique	48
1.5.2.4 Hydrolyse du zirconium en milieu aqueux	49
1.5.2.5 Stabilité thermodynamique des complexes de zirconium	50
1.5.3 Conclusion	50

2	Détermination du coefficient d'activité du nitrate de ruthénium nitrosyle : développement de nouvelles méthodologies pour l'acquisition de données binaires à partir de mélanges ternaires n'obéissant pas à la règle de Zdanovskii	51
2.1	Introduction	51
2.2	Préparation des solutions nécessaires à l'acquisition	52
2.3	Solubilité du nitrate de ruthénium nitrosyle	53
2.4	Recherche d'alternatives pour l'acquisition des données binaires	54
2.4.1	Recours à des mélanges ternaires	54
2.4.2	Mesures pour des températures supérieures à la température ambiante	55
2.4.3	Utilisation d'analogues	55
2.4.4	Conclusion : choix des alternatives retenues	55
2.5	Acquisition des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle	56
2.5.1	Début de l'acquisition : mesure des données expérimentales	58
2.5.1.1	Mesure de l'activité d'eau et de la masse volumique	58
2.5.1.2	Mesure de la concentration	59
2.5.2	Cas particulier des solutions ternaires : calcul des molalités et masses volumiques binaires à partir des mélanges de nitrate de ruthénium nitrosyle, d'acide nitrique et d'eau	61
2.5.2.1	Comportement simple et respect de la règle de Zdanovskii	61
2.5.2.2	Détermination des molalités binaires : tracé du diagramme isopiétique	62
2.5.2.3	Détermination de la masse volumique binaire : correction de l'équation de Vdovenko et Ryazanov	69
2.5.2.3.a	L'exemple de KCl-CaCl ₂	72
2.5.2.3.b	L'exemple de KCl-MgCl ₂	75
2.5.2.3.c	L'exemple de KCl-NaBr.	76
2.5.2.3.d	L'exemple de NaCl-CaCl ₂	78
2.5.2.3.e	Conclusion des exemples	80
2.5.2.3.f	Application au système RuNO(NO ₃) ₃ /HNO ₃ /H ₂ O.	80
2.5.2.3.g	Calcul du volume molaire partiel	83
2.5.3	Fin de l'acquisition : calcul du coefficient osmotique et du coefficient d'activité	85
2.5.4	Conclusion de l'acquisition	87
2.6	Comparaison des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle avec la méthode de Kusik-Meissner-Tester	87
2.7	Comparaison à d'autres électrolytes	91
2.8	Le nitrate de ruthénium nitrosyle, un électrolyte fortement associé	91
2.9	Conclusion	92
3	Étude bibliographique de la spéciation de l'acide nitrique dans les phases organiques	96
3.1	Généralités	96
3.2	Systèmes HNO ₃ /H ₂ O/extractant/diluant : étude de l'extraction de l'acide nitrique et de l'eau	97
3.2.1	L'extraction de l'acide nitrique et de l'eau par le TBP	97
3.2.2	Comparaison de différents extractants pour l'extraction de l'acide nitrique	99
3.2.3	Influence de la température sur l'extraction de l'acide nitrique	102
3.2.4	Conclusion de l'étude de l'extraction de l'acide nitrique et de l'eau par différents extractants	103

3.3	L'apport de la modélisation pour la détermination de la spéciation de l'acide nitrique en phase organique	103
3.4	Méthodes d'analyse utilisées pour la détermination de liaisons entre les différentes espèces en solution	109
3.4.1	Spectroscopie infrarouge	109
3.4.1.1	Spectre du phosphate de tributyle (sans diluant)	109
3.4.1.2	Spectre de l'acide nitrique (dans le TBP)	110
3.4.1.3	Étude de la spéciation des mélanges d'acide nitrique et de phosphate de tributyle	111
3.4.2	Résonance Magnétique Nucléaire	113
3.4.3	Spectroscopie Raman	113
3.4.4	Conductivité et viscosité	113
3.4.5	Simulation par dynamique moléculaire	116
3.5	Conclusion	118
4	Spéciation de l'acide nitrique en phase organique : de l'expérience au développement d'un modèle	119
4.1	Introduction	119
4.2	Analyse des systèmes HNO ₃ /H ₂ O/TBP/TPH : mise en évidence des liaisons en solution	119
4.2.1	Préparation des solutions	119
4.2.2	Mesure de la masse volumique	120
4.2.3	Spectroscopie infrarouge des systèmes HNO ₃ /H ₂ O/TBP/TPH	120
4.2.3.1	Analyse du pic caractéristique de la liaison NOO (1647 cm ⁻¹)	122
4.2.3.2	Analyse du pic caractéristique de l'élongation P=O entre 1205 et 1285 cm ⁻¹	126
4.2.3.3	Analyse du pic caractéristique de l'ion nitrate NO ₃ ⁻ à 1400 cm ⁻¹	128
4.2.3.4	Conclusion de l'analyse	129
4.2.4	Mesure de résonance magnétique nucléaire des systèmes acide nitrique, eau, TBP et TPH	129
4.2.5	Analyse de la variation de la viscosité et de la conductivité	133
4.2.5.1	Premier régime	135
4.2.5.2	Deuxième régime	138
4.2.5.3	Troisième régime	138
4.2.5.4	Synthèse des trois régimes	139
4.2.6	Comparaison des différentes méthodes analytiques	140
4.2.6.1	Liens entre les changements de régimes et les méthodes d'analyse utilisées	140
4.2.6.2	Justification de la présence d'un réseau continu	140
4.3	Analyse des systèmes HNO ₃ /TBP : détermination du rôle de l'eau	142
4.3.1	Mesure de la masse volumique	142
4.3.2	Spectroscopie infrarouge	144
4.3.3	Mesure de résonance magnétique nucléaire	146
4.3.4	Analyse de la variation de la viscosité et de la conductivité	146
4.3.5	Comparaisons des différents systèmes	147
4.4	Synthèse des résultats	151
4.5	Conclusion pour la spéciation de l'acide nitrique	152
	Annexes	156
I	Relation entre les différentes échelles de concentration	156

II	Démonstration de l'équation de ZSR	157
III	Fonctionnement des appareils	158
III.1	Fonctionnement de l'appareil d'activité d'eau	158
III.2	Données binaires du chlorure de calcium.	159
III.3	Fonctionnement du densimètre	159
IV	Méthodes d'ajustement	161
IV.1	La méthode de Gauss-Newton	161
IV.1.1	Principe	161
IV.1.2	Programme	162
IV.2	Méthode de Levenberg-Marquardt	163
IV.2.1	Programme	164
IV.3	Choix de la méthode	166
V	Volume molaire partiel : démonstration	167
VI	Acquisition de données binaires pour le nitrate de zirconium	168
VI.1	Introduction	168
VI.2	Préparation de nitrate de zirconium	168
VI.3	Problème pour l'acquisition	169
VII	Analyse des spectres infrarouge et détails des méthodologies utilisées	170
VII.1	Graphiques des différents spectres infrarouge réalisés	170
VII.2	Calcul des lignes de bases pour certaines gammes de nombre d'onde	173
VII.2.1	Méthodologie	173
VII.2.2	Programmes	174
VII.3	Déconvolution des pics caractéristiques de l'élongation NOO	176
VII.3.1	Méthodologie	176
VII.3.2	Résultats des déconvolutions (représentation graphique)	177
VIII	Équations pour l'étude de la dissociation de l'acide nitrique en solution	181
VIII.1	Équation de Langevin	181
VIII.2	Équation de Nernst Einstein	182
VIII.3	Viscosité : la théorie d'Einstein	183
Notations		184
I	Abréviations	184
II	Liste des symboles	185
III	Molécules chimiques	187
IV	Structures des molécules phosphorées	188

Table des figures

1	Composition du combustible nucléaire lors de son retraitement.	13
2	Schéma simplifié des principales étapes du procédé PUREX.[3]	14
3	Illustration de la démarche analytique utilisée pour la modélisation du système U(IV) - U(VI) - HNO ₃ - H ₂ O - TBP.[7]	15
4	Répartition des produits de fission après 3 ans de refroidissement (combustible type REP, 33 GW j t ⁻¹).[12]	16
1.1	Principales étapes de la méthodologie pour l'acquisition de données binaires . .	22
1.2	Illustration de l'approche des solutions simples.	24
1.3	Diagramme isopiétique schématique	26
1.4	Abaque KMT. Une courbe noire représente une variation de q de 1 et une grise de 0,2. Les courbes pointillées rouges représentent l'activité d'eau.[39, 40] . . .	30
1.5	Schéma simplifié du procédé PUREX avec mise en évidence des étapes où le ruthénium pose problème.	33
1.6	Structure simplifiée des complexes RuNO ³⁺ . [48, 50]	34
1.7	Équilibre entre les différents complexes nitrates de RuNO ³⁺ selon Scargill.[53] .	35
1.8	Composition à l'équilibre d'une solution de nitrate de RuNO ³⁺ en fonction de la concentration d'acide nitrique ($T = 20\text{ °C}$; $[\text{RuNO}^{3+}] = 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$; Solution âgée de 2 semaines). Les points ont été obtenus par chromatographie échangeuse d'anion sauf pour ceux des complexes tri- et tétra-nitrates qui ont été obtenus par extraction du solvant ou chromatographies en phase inverse.[55]	36
1.9	Composition à l'équilibre d'une solution de nitrate de RuNO ³⁺ en fonction de la concentration d'acide nitrique selon les travaux de Scargill,[55] Rudstam[57] et Fletcher.[58]	37
1.10	Composition à l'équilibre des complexes nitrés et mixtes en fonction de la concentration d'acide nitrique ($[\text{RuNO}^{3+}] < 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$; solutions âgées de plus d'un an).[50]	38
1.11	Équilibre entre les différents complexes observés par chromatographie en phase inverse du RuNO ³⁺ dans l'acide nitrique à $0,45\text{ mol L}^{-1}$ pour les réactions d'hydrolyse ou à 10 mol L^{-1} pour les réactions de nitration à une température de 0 °C . [50]	39
1.12	Élution quantitative du nitrate de ruthénium nitrosyle dans la fraction polymérique en fonction du pH.[69]	42
1.13	Schéma simplifié du procédé PUREX avec mise en évidence des étapes où le zirconium pose problème.	44
1.14	Solubilité du zirconium en fonction du pH à force ionique 1 M [(Na,H) (ClO ₄ ,OH)] à 25 °C provenant d'Ekberg et coll.[86] La courbe est divisée en quatre parties avec 1 : Fortement acide, 2 : Acide, 3 : Solubilité constante et 4 : Basique . . .	46
1.15	Composition d'une solution hydrolysée de zirconium à 25 °C dans 1M (Na,H)ClO ₄ pour une concentration totale en zirconium de $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$. [86]	47

1.16	Composition d'une solution hydrolysée de zirconium de concentration $[Zr] = 10 \text{ mM}$ selon Walther et coll.[87]	48
2.1	Vue au microscope optique d'une solution de nitrate de ruthénium nitrosyle ($m = 3,16 \text{ mol kg}^{-1}$) entre deux plaques de verre. Grossissement $\times 100$	53
2.2	Schéma pour l'acquisition des données binaires. Les principales actions sont données dans les encadrés bleus.	57
2.3	Schéma pour l'acquisition des données binaires. La partie détaillée dans cette section est indiquée par le rectangle bleu.	58
2.4	Pic caractéristique du ruthénium permettant l'estimation de la concentration en nitrate de ruthénium nitrosyle à partir du calcul de son aire.	60
2.5	Schéma pour l'acquisition des données binaires. La partie détaillée dans cette section est indiquée par le rectangle bleu.	61
2.6	Diagramme isopiétique partiel du mélange ternaire $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pour quatre activités d'eau différentes.	63
2.7	Représentation des différents paramètres de l'équation (2.3).	66
2.8	Diagramme isopiétique final du mélange ternaire $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pour quatre activités d'eau différentes.	67
2.9	Mise en évidence d'une apparente proportionnalité entre la différence entre la masse volumique calculée avec l'équation de Vdovenko-Ryazanov et celle mesurée et la variation d'activité d'eau du mélange.	74
2.10	Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange $\text{KCl}/\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$	74
2.11	Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange $\text{KCl}/\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$	76
2.12	Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange $\text{KCl}/\text{NaBr}/\text{H}_2\text{O}$	78
2.13	Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$	80
2.14	Masse volumique de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ en fonction de la molalité. La masse volumique obtenue avec l'équation de Vdovenko est ajoutée pour comparaison.	82
2.15	Masse volumique du nitrate de ruthénium nitrosyle et volume molaire partiel du nitrate de ruthénium nitrosyle et de l'eau en fonction de la molalité.	84
2.16	Schéma pour l'acquisition des données binaires. La partie détaillée dans cette section est indiquée par le rectangle bleu.	85
2.17	Ajustement du coefficient osmotique à l'équation du NIST pour le nitrate de ruthénium nitrosyle.	86
2.18	Coefficient d'activité du nitrate de ruthénium nitrosyle.	86
2.19	Différence entre le coefficient d'activité calculé avec l'équation du NIST ou celle de KMT.	89
2.20	La variation du coefficient d'activité réduit du nitrate de ruthénium nitrosyle représentée sur l'abaque KMT.	90
2.21	Évolution d'une solution de nitrate de ruthénium nitrosyle observé au microscope optique au cours du temps. Grossissement $\times 100$	92
2.22	Démarche complète pour l'acquisition de données binaires	94
2.23	Compilation des résultats obtenus pour le nitrate de ruthénium nitrosyle.	95
3.1	Extraction de l'acide nitrique en phase organique pour différentes proportions de TBP (en %) en fonction de l'acidité nitrique en phase aqueuse. Données obtenues à partir des données de la littérature.[123-129]	98

3.2	Extraction de l'eau en phase organique pour différentes proportions de TBP (en %) en fonction de la quantité d'acide nitrique en phase aqueuse. Données obtenues à partir des données de la littérature.[127-130]	99
3.3	Influence de la liaison alkoxy sur l'extraction de l'acide nitrique.[131]	100
3.4	Différence d'extraction entre les phosphates et les phosphonates. Retracer à partir des données d'Annam et coll.[132]	101
3.5	Étude de l'influence des groupements alkyl du phosphate sur l'extraction de l'acide nitrique à 15 % et 30 % en extractant dans le <i>n</i> -dodécane.[124]	102
3.6	Influence de la température sur l'extraction de l'acide nitrique dans le 1,1 M TiAP/ <i>n</i> -dodécane.[141]	102
3.7	Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Damiani.[148] . . .	106
3.8	Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Shuler.[149]	106
3.9	Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Chaiko et Vandegrift.[153]	107
3.10	Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Naganawa.[144] . .	107
3.11	Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Blaylock.[154] . . .	108
3.12	Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Stoyanov.[143] . . .	109
3.13	Spectre infrarouge du TBP 100 % pur (haut) et saturé en eau (bas) d'après Shultz.[162]	110
3.14	Comparaison des spectres IR obtenus par Ferraro[160] pour le système HNO ₃ /H ₂ O/TBP 20 %/octane (A/B) et par De Sio[11] pour le système HNO ₃ /H ₂ O/TBP 100 % (C). Extrait de la thèse de De Sio.[11]	112
3.15	Variation de la conductivité molaire et de la viscosité en fonction du ratio [HNO ₃]/[TBP] en phase organique à 25 °C.[173]	116
3.16	Représentation par simulation de dynamique moléculaire du système TBP/acide nitrique/eau à différentes concentrations d'acide nitrique.[146]	117
4.1	Spectres infrarouge pour la gamme 1100 – 1750 cm ⁻¹ pour les différentes proportions de TBP. La concentration indiquée dans la légende correspond à la concentration initiale de l'acide nitrique dans la phase aqueuse.	121
4.2	Évolution de l'aire des pics caractéristiques de l'élongation asymétrique NOO par rapport à la concentration d'acide nitrique en phase organique et proportionné à l'aire des pics liés aux élongations symétrique et asymétrique des CH ₃ et CH ₂ (2840 – 3100 cm ⁻¹).	123
4.3	Évolution de la proportion des liaisons entre le TBP et l'acide nitrique et entre deux acides nitrique en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique pour les pics caractéristiques de l'élongation asymétrique NOO. Graphiques représentés pour 30 (haut), 50 (milieu) et 100 % de TBP (bas).	124
4.4	Évolution de la proportion des liaisons entre le TBP et l'eau et entre le TBP et l'acide nitrique en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique pour les pics caractéristiques de l'élongation P=O. Graphiques représentés pour 30 (haut), 50 (milieu) et 100 % de TBP (bas).	127

4.5	Évolution de l'intensité de la bande caractéristique de l'ion NO_3^- en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique (proportionné par rapport à l'intensité d'un des pics lié aux elongations symétrique et asymétrique des CH_3 et CH_2 (2960 cm^{-1})).	128
4.6	Évolution du déplacement du pic du phosphore en RMN en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique.	131
4.7	Évolution de la proportion des liaisons TBP- H_2O et TBP- HNO_3 en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique à partir du déplacement observé sur le spectre RMN du phosphore.	132
4.8	Comparaison entre les proportions de liaisons obtenues par RMN et par IR. Graphiques représentés pour 30 (haut) et 100 % de TBP (bas).	133
4.9	Viscosités mesurées pour le système $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{TPH}$ à chaque proportion de TBP étudiée.	134
4.10	Conductivités mesurées pour le système $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{TPH}$ à chaque proportion de TBP étudiée.	134
4.11	Représentation de la linéarité de la viscosité pour les solutions faiblement concentrées en acide nitrique.	136
4.12	Représentation par simulation moléculaire des interactions entre molécules en phase organique réalisée par Ivanov et al pour un mélange faiblement concentré en acide nitrique.[146] Le TBP est représenté en jaune, l'acide nitrique en rouge et l'eau en bleu. Le mélange étudié ici est dilué dans du <i>n</i> -dodécane qui n'est pas représenté sur la figure pour une question de clarté.	138
4.13	Représentation par simulation moléculaire des interactions entre molécules en phase organique réalisée par Ivanov et al pour un mélange fortement concentré en acide nitrique.[146] Le TBP est représenté en jaune, l'acide nitrique en rouge et l'eau en bleu. Le mélange étudié ici est dilué dans du <i>n</i> -dodécane qui n'est pas représenté sur la figure pour une question de clarté.	139
4.14	Masse volumique d'une solution TBP- HNO_3 en fonction de la concentration en acide nitrique.	143
4.15	Spectre infrarouge de la gamme 600 à 2000 cm^{-1} pour les mélanges TBP/ HNO_3 fumant. Le volume indiqué est celui de la quantité d'acide ajouté dans 10 mL de TBP.	145
4.16	Évolution du déplacement du pic du phosphore en RMN en fonction du volume d'acide nitrique fumant en phase organique.	146
4.17	Évolution de la conductivité et de la viscosité en fonction du volume d'acide nitrique fumant en phase organique.	147
4.18	Diagramme ternaire de la composition d'un mélange TBP/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ réalisé à partir des données de Davis.[127] Les droites en pointillées représentent les binodales.	150
4.19	Exemple de groupement en solution au niveau du passage du premier au second régime.	151
4.20	Représentation de la spéciation de l'acide nitrique en phase organique. Sur les représentations les boules correspondent à : vert : TBP, rouge : HNO_3 et bleu : H_2O	152
III.1	Schéma d'une cellule de mesure d'activité d'eau.	158
VII.1	Spectres infrarouge pour le mélange à 30 % de TBP dans TPH.	170
VII.2	Spectres infrarouge pour le mélange à 50 % de TBP dans TPH.	171
VII.3	Spectres infrarouge pour le mélange à 100 % de TBP.	172
VII.4	Résultats des déconvolutions pour les mélanges dans 30 % de TBP.	178

VII.5	Résultats des déconvolutions pour les mélanges dans 50 % de TBP.	179
VII.6	Résultats des déconvolutions pour les mélanges dans 100 % de TBP.	180
VIII.1	Représentation graphique de la solution de l'équation de Langevin	182
I	Structures des différentes molécules phosphorées mentionnées	188

Liste des tableaux

1.1	Les différents complexes de ruthénium nitrosyle nitrates selon Scargill.[53]	35
1.2	Influence de l'ajout de nitrate d'uranium sur la répartition des complexes nitrates de ruthénium.[54]	36
1.3	Cinétique de nitration et d'hydrolyse des complexes de ruthénium nitrosyle à 25 °C.[55]	40
1.4	Cinétique de nitration et d'hydrolyse des complexes de ruthénium nitrosyle - Influence de l'acidité. Avec T = 293 K.[57] Avec N : non-nitraté, M : mono-nitraté, D : di-nitraté et T : tri-nitraté.	40
1.5	Cinétique de nitration et d'hydrolyse des complexes de ruthénium nitrosyle - Influence de la température. Avec [HNO ₃] = 0,95 N.[59] Avec N : non-nitraté, M : mono-nitraté, D : di-nitraté et T : tri-nitraté.	41
1.6	Relation entre les formes de zirconium en solution en fonction de la concentration en acide nitrique selon Lister.[89]	49
2.1	Résumé des différentes conclusions pour chaque alternative considérée.	56
2.2	Composition des solutions de nitrate de ruthénium nitrosyle préparées. Le solvant est l'eau pour les solutions binaires (n ^{os} 1 à 3) et l'acide nitrique 1M pour les mélanges ternaires (n ^{os} 4 à 8).	57
2.3	Activité d'eau et masse volumique des solutions de nitrate de ruthénium nitrosyle. Les solutions 1 à 3 correspondent aux mélanges binaires, les solutions 4 à 8 aux mélanges ternaires.	59
2.4	Vérification des concentrations par FTIR : Rapport des aires théoriques et expérimentales. Les solutions 1 à 3 correspondent aux mélanges binaires, les solutions 4 à 8 aux mélanges ternaires.	60
2.5	Mise en évidence d'un écart au comportement simple via la mesure d'activité d'eau pour le mélange RuNO(NO ₃) ₃ /HNO ₃ /H ₂ O.	62
2.6	Molalité du nitrate de ruthénium nitrosyle à différentes activités d'eau pour les différentes molalités d'acide nitrique connues. Les molalités correspondantes aux données binaires de l'acide nitrique ont été déterminées à partir des données de Charrin.[9]	64
2.7	Valeur de m_{Ru}^{bi} pour les activités d'eau du diagramme isopiétique.	66
2.8	Valeur de b en fonction de l'activité d'eau.	69
2.9	Valeurs des coefficients A et B selon l'activité d'eau.	69
2.10	Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange KCl/CaCl ₂ /H ₂ O.	73
2.11	Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange KCl/MgCl ₂ /H ₂ O.	75
2.12	Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange KCl/NaBr/H ₂ O.	77
2.13	Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange NaCl/CaCl ₂ /H ₂ O.	79
2.14	Différence de l'écart relatif (ER) moyen pour chaque mélange étudié en fonction de l'utilisation ou non du terme correctif de l'équation de Vdovenko et Ryazanov.	80

2.15	Masse volumique des solutions aqueuses de nitrate de ruthénium(III) nitrosyle obtenue soit par mesure pour les solutions binaires, soit par calcul pour les mélanges ternaires. Pour les valeurs déterminées à partir de mélanges ternaires, la masse volumique sans correction (ρ_{mix}) est donnée pour comparaison.	81
2.16	Paramètres ajustables pour l'équation du NIST.	85
2.17	Données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle.	87
2.18	Paramètre q pour l'équation KMT.	88
2.19	Comparaison des coefficients d'activité calculés avec l'équation de KMT ou du NIST.	88
3.1	Liste des différentes espèces azotées.[122]	97
3.2	Stœchiométries proposées lors de l'extraction de l'acide et de l'eau par le TBP. .	104
3.3	Conductivité des solutions de TBP diluées dans le dodécane à 293 K comparé au TBP pur. (a) saturé à l'eau. (b) équilibré avec de l'acide nitrique 5 M.[171] . . .	114
3.4	Conclusion de l'étude bibliographique.	118
4.1	Attribution des pics des spectres infrarouge pour les mélanges HNO ₃ -H ₂ O-TBP-TPH.	122
4.2	Proportion de l'aire de chacun des pics caractéristiques de l'élongation asymétrique NOO après déconvolution pour les différentes proportions de TBP pour les concentrations d'acide nitrique en phase organique présentant un épaulement. . .	125
4.3	Résumé des conclusions tirées pour chaque pic étudié en infrarouge.	129
4.4	Résultats des mesures de viscosité et de conductivité.	135
4.5	Taille du rayon des ions en solution calculée pour différentes concentrations d'acide nitrique en phase organique.	136
4.6	Synthèse des observations et conclusions des trois régimes observés	140
4.7	Influence des trois régimes en fonction de la méthode d'analyse	141
4.8	Volume d'acide nitrique fumant ajouté dans 10 mL de TBP.	142
4.9	Masse volumique et concentration en acide nitrique de chaque solution TBP-HNO ₃ . Les valeurs suivies d'un astérisque indiquent une valeur calculée.	143
4.10	Différences observées entre les deux systèmes étudiés pour chaque analyse.	148
4.11	Les données de concentration selon Davis pour les mélanges TBP, acide nitrique et eau.[127]	149
I.1	Relation entre les différentes échelles de concentration.	156
III.1	Données binaires du chlorure de calcium à 298,15 K.	159
I	Liste des abréviations.	184
II	Liste des symboles utilisés.	185
III	Liste des symboles utilisés (suite).	186
IV	Liste des molécules.	187

Introduction

En raison de la présence de matières valorisables dans les combustibles irradiés en sortie des réacteurs nucléaires, certains pays ont fait le choix de recycler ces derniers. Des éléments tels que l'uranium ou le plutonium sont ainsi recyclés dans de nouveaux assemblages combustibles. Ce choix du recyclage a été préféré à celui du stockage direct car il permet une utilisation énergétique optimale de l'uranium en plus de ses effets bénéfiques pour l'environnement notamment lié à la diminution du volume de déchets.[1] En effet, pour un assemblage de combustible UOX (*Uranium Oxyde*), l'uranium et le plutonium comptent pour 96 % du combustible usagé et peuvent donc être réutilisés une fois séparés des 4 % restants, représentant les actinides mineurs et autres produits de fission, devant être stockés (figure 1).[2]

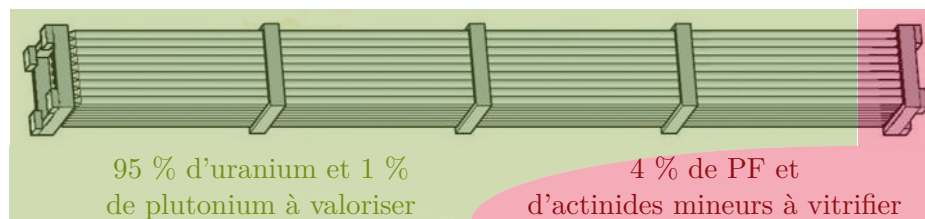


FIGURE 1 – Composition du combustible nucléaire lors de son retraitement.

Pour pouvoir réutiliser ces 96 % dans un nouveau combustible MOX (*Mixed Oxydes*), des procédés industriels ont été développés. L'un de ces procédés, qui s'est imposé comme référence dans différents pays, est basé sur des techniques d'hydrométallurgie et plus particulièrement sur l'extraction liquide-liquide : il s'agit du procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) (figure 2). Il permet l'extraction et la séparation de l'uranium et du plutonium après dissolution du combustible usé dans une solution d'acide nitrique concentrée suivie de plusieurs étapes impliquant une molécule extractante, le TBP (tributyl phosphate).[3-5] Ce procédé est par exemple mis en œuvre dans les usines d'Orano à La Hague.

Les points clés à l'optimisation du procédé PUREX sont l'identification et la compréhension des différents phénomènes physico-chimiques qui y prennent place. Ainsi, de nombreux travaux ont été menés pour modéliser ces phénomènes. Les intérêts de la modélisation sont multiples en permettant par exemple de rechercher le fonctionnement optimal du procédé en fonction de l'influence de différents paramètres ou encore de surveiller le procédé en anticipant les risques.

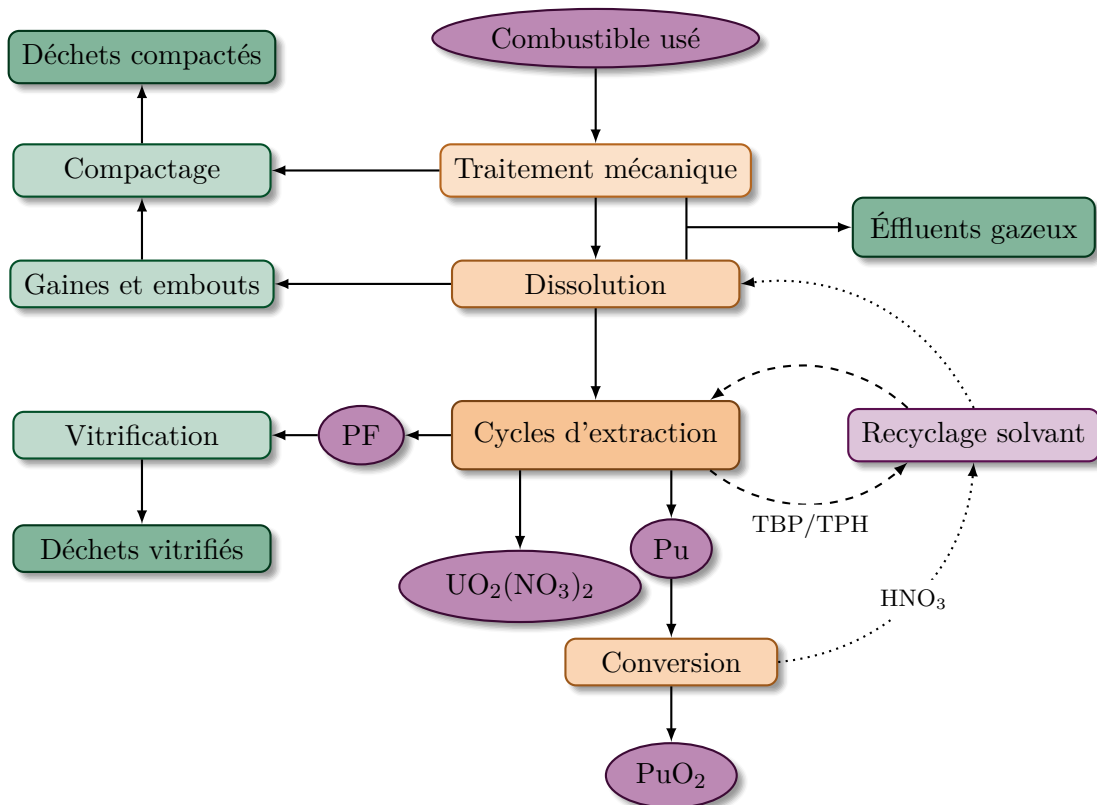


FIGURE 2 – Schéma simplifié des principales étapes du procédé PUREX.[3]

Parmi les phénomènes élémentaires du procédé PUREX, il en est un qui est particulièrement important à modéliser : l'équilibre entre les phases aqueuse et organique. À l'origine, les coefficients de distribution étaient calculés grâce à des modèles tabulés requérant l'interpolation de données acquises pour chaque élément présent dans le procédé PUREX. Il a ensuite été développé des modèles semi-empiriques permettant le calcul du coefficient de distribution directement par la connaissance :

- des concentrations des différents éléments en phase aqueuse,
- de la concentration de l'extractant en phase organique,
- de la spéciation des différents éléments en phase organique ainsi que la constante d'équilibre associée à chaque espèce.

Le modèle utilisé au CEA est MODKD, développé à partir du code SEPHIS.[6] Ce code ne prend que partiellement en compte la thermodynamique des différentes phases notamment en ce qui concerne les écarts à l'idéalité. Ces écarts à l'idéalité sont importants car, dans le procédé PUREX, les concentrations sont trop importantes mais aussi trop variables pour qu'il soit possible d'assimiler activités et concentration. En effet, la gamme de concentration de l'acide nitrique varie de 0,01 M à 6 M. C'est pourquoi ces écarts sont pris en compte à l'aide d'une fonction nitrate pour laquelle les coefficients sont fixés de façon empirique. De plus, même si ces modèles semi-empiriques restent valides pour des gammes de concentrations plus larges comparés aux modèles tabulés, ils peuvent cependant présenter des écarts plus importants par rapport au comportement observé expérimentalement.

C'est pourquoi, afin de pallier ces limitations, il a été décidé de développer un nouveau modèle thermodynamique prenant en compte précisément ces écarts à l'idéalité dans chacune des phases. Ce modèle suit une démarche analytique consistant à diviser le système étudié en ses sous-systèmes les plus simples, modéliser ces sous-systèmes puis assembler les modèles obtenus

afin d'obtenir une simulation du système global (figure 3).

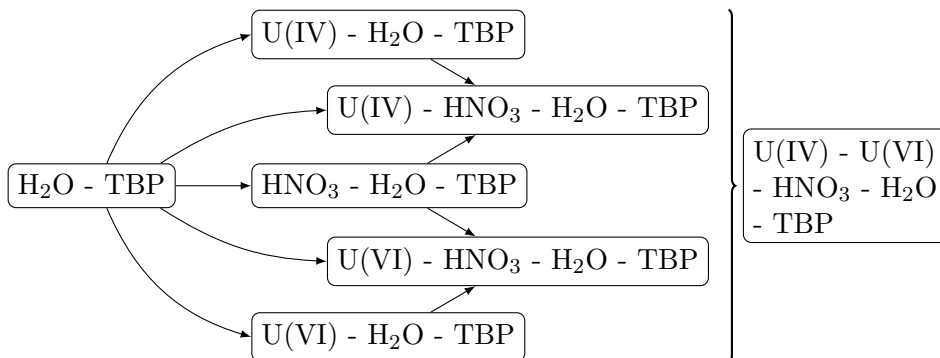


FIGURE 3 – Illustration de la démarche analytique utilisée pour la modélisation du système U(IV) - U(VI) - HNO₃ - H₂O - TBP.[7]

Un des objectifs principaux lors de l'élaboration de ces modèles est la détermination des constantes d'équilibres d'extraction dont l'écriture fait apparaître trois parties dont chacune d'entre elles doit être précisément connue pour la modélisation des systèmes étudiés (en se basant sur l'équation $M_{\text{aq}} + X_{\text{aq}}^n + B_{\text{org}}^y \rightarrow [MX_nB_y]_{\text{org}}$) :

$$K_{ex} = \frac{[MX_nB_y]}{[M][X]^n[B]^y} \cdot \underbrace{\frac{\gamma_{MX_nB_y}}{\gamma_B^y}}_{\textcircled{2}} \underbrace{\frac{1}{\gamma_M \gamma_X^n}}_{\textcircled{3}} \quad (1)$$

Le premier terme est lié à la spéciation de la phase organique ainsi qu'aux différents constituants de la phase aqueuse. Les deuxième et troisième termes sont liés respectivement aux écarts à l'idéalité de la phase organique et de la phase aqueuse avec la prise en compte des coefficients d'activité des différents composants présents. La prise en compte de ces écarts à l'idéalité est faite de façons différentes selon la phase considérée. En effet, les écarts en phase aqueuse sont calculés grâce à l'approche des solutions simples basée sur les travaux de Zdanovskii[8] alors que les écarts en phase organique sont basés sur la relation de Sergievskii-Dannus.

De nombreux travaux ont déjà été menés pour améliorer les connaissances dans chacune de ces parties comme par exemple l'acquisition des données binaires de l'uranium (IV) ainsi que la vérification de la simplicité du mélange U(IV)/HNO₃ et Pu(IV)/HNO₃ par Charrin,[9] les acquisitions pour l'uranium (VI) faites par Ruas,[10] ou encore la spéciation du plutonium (IV) en phase organique par De Sio.[11]

Dans la continuité de ces travaux, l'objectif de cette thèse est justement de poursuivre l'acquisition de données pour d'autres éléments dont la spéciation ou les écarts à l'idéalité ne sont pas encore connus. La thèse se divise ainsi en deux parties différentes avec, d'une part, une partie liée aux écarts à l'idéalité avec l'acquisition de données binaires de deux produits de fission et, d'autre part, une partie liée à la spéciation de la phase organique avec la spéciation de l'acide nitrique dans la phase organique.

Ainsi, dans un premier temps, l'acquisition de données binaires pour deux électrolytes présents dans le procédé PUREX permettra d'accéder aux coefficients d'activité nécessaires pour déterminer les écarts à l'idéalité en phase aqueuse. Ces données binaires permettront de lier différents paramètres comme l'activité d'eau, la masse volumique, le coefficient osmotique ou encore le coefficient d'activité entre eux. L'acquisition de la totalité de ces paramètres est nécessaire d'une part parce que les écarts à l'idéalité sont compris dans le coefficient d'activité et d'autre part en raison de la façon dont sont pris en compte les écarts à l'idéalité en phase

aqueuse. En effet, l'utilisation de l'approche des solutions simples nécessite la connaissance de l'activité d'eau et du coefficient d'activité qui y est lié.

Ces deux électrolytes sont des produits de fission. C'est-à-dire qu'ils sont issus de la réaction de fission d'un atome fissile (comme ^{235}U ou ^{239}Pu). Lors d'une fission, chaque noyau fissile va se casser en 2 noyaux plus petits (voire 3 plus rarement). En sortie de réacteur, ces derniers vont former près de 400 nucléides différents dont 300 radioactifs représentant près de 40 éléments allant du germanium aux lanthanides.[12] Étant responsables de la majorité de la radioactivité, ils sont laissés décroître pendant 3 ans (ou 5 selon le type de réacteur) afin d'éliminer une partie de ces nucléides dont la demi-vie est suffisamment courte. Ainsi, après un stockage de 3 ans, la répartition des éléments est telle que présentée sur la figure 4.

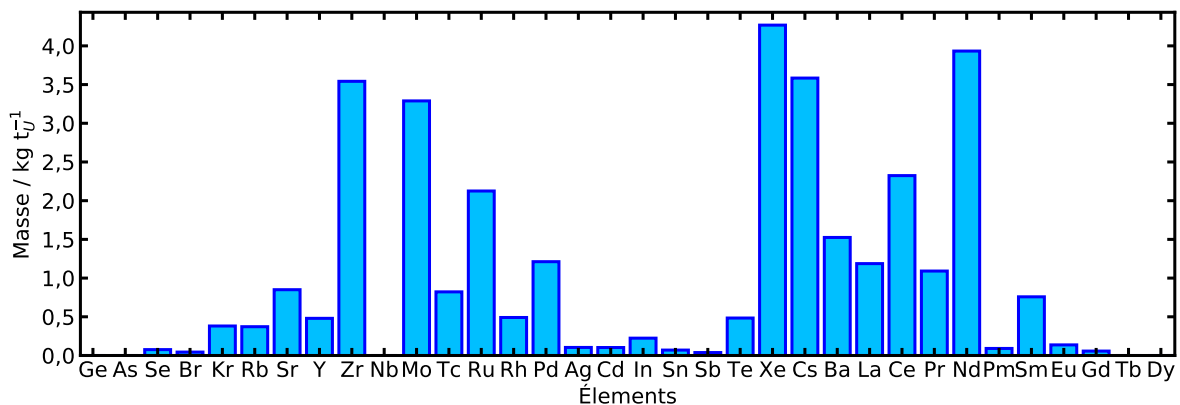


FIGURE 4 – Répartition des produits de fission après 3 ans de refroidissement (combustible type REP, 33 GW j t⁻¹).[12]

Parmi les produits de fission toujours présents après cette étape de stockage, les deux éléments qui seront étudiés lors de ce travail sont le ruthénium et le zirconium.

Le premier d'entre eux qui sera étudié est le ruthénium. En effet, il s'agit d'un élément à la chimie complexe présent dans le combustible irradié et qui est à l'origine de nombreuses gênes lors du retraitement. Le ruthénium est présent dans toutes les étapes du procédé PUREX aussi bien sous forme liquide, solide ou gazeuse. Il est ainsi à l'origine de perturbations dues à la formation de particules trop petites pour être filtrées, de son extraction partielle par le TBP (causant une dégradation de celui-ci à cause de la forte activité du ^{106}Ru et de son produit de désintégration, le ^{106}Rh et contaminant les flux U/Pu de la suite du procédé) et enfin lors de la vitrification, procédé utilisé pour stocker les produits de fission sur le long terme dans une matrice de verre, où celui-ci va avoir tendance à cristalliser (RuO_2). La forme retenue pour l'acquisition de données binaires est le nitrate de ruthénium nitrosyle. Il s'agit en effet de la forme la plus présente en solution dans le procédé PUREX.

En plus de l'apport déjà décrit pour la modélisation des procédés d'extraction, la connaissance des données binaires permettrait de mieux représenter le comportement du ruthénium sous sa forme dissoute et pourrait ainsi permettre de trouver des voies d'optimisation pour une meilleure élimination lors des étapes de lavage du procédé PUREX.

Le second élément qui sera étudié dans cette thèse est le zirconium. Cet élément est principalement présent dans les solutions de combustibles usagés en raison de son utilisation lors de la fabrication des gaines de combustibles. En effet, le zirconium est incorporé au sein d'un alliage spécialement conçu pour résister aux conditions extrêmes des réacteurs nucléaires : le zircaloy. Cet alliage, constitué également de fer, d'étain, de chrome et de nickel, résiste particulièrement bien à la corrosion.

Dans le procédé PUREX, le zirconium est connu pour former des dépôts solides lors des étapes de traitements mécaniques, de dissolution et de cycles d'extraction. Ces dépôts, composés majoritairement de zirconium et de molybdène, nécessitent des lavages fréquents par les industriels pour éviter que ces derniers ne deviennent trop importants dans l'installation. D'autres éléments peuvent également se retrouver piégés dans ces dépôts comme le plutonium posant alors un risque de criticité. Lors des cycles d'extraction, le zirconium est extrait par le TBP en formant le complexe $Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP$. Mais le zirconium peut aussi être coextrait avec le technétium. Cela a imposé aux industriels d'ajouter une étape supplémentaire au procédé PUREX pour séparer le technétium de l'uranium et du plutonium, le zirconium devant être géré dans une étape au préalable. Dans ce travail, c'est sous sa forme nitraté qu'il sera étudié : $Zr(NO_3)_4$.

De la même façon que pour le ruthénium, la connaissance des données binaires du nitrate de zirconium devrait permettre de mieux comprendre le comportement de cet électrolyte et de permettre à terme une meilleure gestion de celui-ci dans le procédé PUREX.

Dans un second temps, en plus des données concernant ces deux produits de fission, il est prévu d'étudier la spéciation de la phase organique afin de déterminer quelles interactions entre l'acide nitrique avec le TBP y existent. Bien que largement étudiés dans la littérature au cours du siècle dernier, des points d'ombres persistent quant aux complexes que l'acide nitrique peut former avec l'eau ou la molécule extractante. Si beaucoup de complexes ont été proposés dans des modèles, peu d'entre eux ont été observés en solution. Le fait que les interactions entrant en jeu soient des interactions faibles rend les études de spéciation difficiles. Ce travail aura ainsi pour but d'allier méthodes expérimentales et approches théoriques afin de proposer un nouveau modèle tout en s'appuyant sur les données déjà recueillies dans la littérature.

Si l'extraction de l'acide nitrique peut être jugée négligeable à faible concentration, ce n'est pas le cas dans le procédé PUREX : la concentration en acide nitrique y atteint 6 M dans certaines étapes. C'est pourquoi, la connaissance des complexes $HNO_3/H_2O/TBP$ permettrait, par exemple, d'affiner les modèles en connaissant la quantité de TBP libre en solution.

Ce travail sera donc divisé entre ces deux parties. Il s'articulera ensuite de la façon suivante.

Tout d'abord, un premier chapitre sera consacré aux notions de thermodynamiques nécessaires à l'acquisition de données binaires et aux différentes méthodologies permettant de la réaliser avant de présenter des éléments de la chimie du ruthénium et du zirconium pour lesquelles l'acquisition se fera et plus particulièrement sur la spéciation de ces éléments en phase aqueuse ainsi que sur leur stabilité thermodynamique.

Le deuxième chapitre se focalisera sur l'acquisition des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle et sur les méthodes mises au point pour y parvenir. Une étude de son comportement dans l'acide nitrique sera aussi réalisée ainsi qu'une discussion sur les différentes observations faites lors de l'acquisition.

Ensuite, un point bibliographique viendra présenter les éléments nécessaires à la détermination de la spéciation de l'acide nitrique. Une attention toute particulière sera portée aux résultats des modèles déjà proposés dans la littérature et aux éléments mis en évidence analytiquement jusqu'à maintenant à partir des différentes méthodes employées. Cet ensemble fera l'objet du troisième chapitre.

Enfin, un quatrième chapitre s'attardera sur les acquisitions réalisées lors de ce travail pour déterminer la spéciation de l'acide nitrique en phase organique pour les mélanges d'acide nitrique, d'eau, de TBP et de TPH. Le comportement de ces solutions sera ainsi décrit en fonction des différents paramètres testés et des complexes seront ensuite proposés en accord avec les observations faites via l'utilisation de méthodes mathématiques.

Chapitre 1

Étude bibliographique et méthodologies pour l'acquisition des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle et du nitrate de zirconium

Dans ce chapitre, des rappels de thermodynamique vont être présentés afin d'introduire les notions nécessaires à l'acquisition de données binaires. Cela comprend notamment des notions sur les différents paramètres compris dans les données binaires comme l'activité d'eau ou le coefficient d'activité ainsi que les étapes à suivre pour obtenir ces données. Ce chapitre s'inspire des travaux de Sorel,[13] Charrin[9] et Ruas.[10]

Par la suite, un point sur la chimie nécessaire à l'acquisition des données des deux éléments d'intérêt sera réalisé : le ruthénium et le zirconium.

1.1 Définitions : que sont les données binaires ?

Les données binaires d'un électrolyte correspondent à l'ensemble des valeurs liant sa concentration dans l'eau aux différents paramètres tels que :

- *l'activité d'eau* : De manière générale l'activité a_i quantifie la réactivité du produit i dans la solution étudiée.[14] Elle est adimensionnelle et est définie comme le ratio de la pression partielle du composé pur (p_i) sur la pression partielle d'un état standard fixé (p_i^{st}) dans une phase gazeuse en équilibre avec la solution :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{st}} \quad (1.1)$$

Ainsi, l'état standard sera soit le composé pur (loi de Raoult) et donc p_i^{st} sera égal à la pression de vapeur saturante de l'électrolyte pur p_i^o , soit le composé dilué à une concentration standard ayant un comportement de solution infiniment diluée (loi de Henry). Dans ce cas $p_i^{st} = k_i$ (la constante de Henry).

Pour l'eau, cette activité est notée a_w et est équivalente à la fraction suivante (avec l'eau pure comme état standard) :

$$a_w = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^o} \quad (1.2)$$

où p_{H_2O} est la pression partielle de l'eau dans une phase gazeuse en équilibre avec la solution et $p_{H_2O}^{\circ}$ est la pression de vapeur saturante de l'eau pure.

- *le coefficient osmotique* : Ce coefficient caractérise l'écart à l'idéalité d'une espèce i par rapport à un comportement idéal :

$$\phi = \frac{\mu_i^* - \mu_i}{RTM_i \sum m_j} = \frac{\ln(a_w)}{\ln(a_w^{id})} \quad (1.3)$$

avec μ_i^* , μ_i le potentiel chimique du composé pur i , de i en solution et a_w^{id} l'activité de l'eau quand la solution est idéale et diluée.

- *le coefficient d'activité* : La valeur du coefficient d'activité permet de comparer le comportement thermodynamique d'un composé dans la solution réelle par rapport à celui d'un état de référence qui est soit la solution pure (qui suit donc la loi de Raoult) soit la solution infiniment diluée (qui suit donc la loi de Henry). Ainsi, un mélange se rapprochant du comportement de l'état de référence verra le coefficient d'activité du composé étudié tendre vers 1.

Ce coefficient est aussi sans dimension car les concentrations, que ce soit en mol kg^{-1} ou en mol L^{-1} , sont des rapports de la concentration de l'espèce i par rapport à un état standard de 1.

Enfin, le coefficient d'activité, pour un composé i , est relié à l'activité tel que :

$$\begin{aligned} a_i &= \gamma_i m_i && \text{dans l'échelle des molalités} \\ a_i &= \gamma_{c,i} C_i && \text{dans l'échelle des molarités} \\ a_i &= f_i x_i && \text{dans l'échelle des fractions molaires} \end{aligned} \quad (1.4)$$

avec :

- γ_i coefficient d'activité molal de l'espèce i ,
- $\gamma_{c,i}$ coefficient d'activité molaire de l'espèce i ,
- f_i coefficient d'activité rationnel de l'espèce i ,
- m_i molalité de i ,
- C_i concentration molaire de i ,
- x_i fraction molaire de i .

La notion de données binaires peut être étendue à un autre paramètre : la masse volumique. Ce paramètre est utilisé pour effectuer des conversions entre les différentes échelles de concentration (molarité, molalité ou fraction molaire).

Tous ces paramètres sont liés entre eux par la relation de Gibbs-Duhem qui, pour une solution binaire dans l'eau et maintenue à l'équilibre à température et pression constante, donne pour un électrolyte :

$$n_{el} \cdot d\mu_{el} + n_{H_2O} \cdot d\mu_{H_2O} = 0 \quad (1.5)$$

avec :

- n_{el} , n_{H_2O} le nombre de mole de l'électrolyte, de l'eau,
- μ_{el} , μ_{H_2O} le potentiel chimique de l'électrolyte, de l'eau.

Sachant que :

$$\mu_{el} = \mu_{el}^{\circ} + RT \cdot \ln a_{el} \quad \text{et} \quad \mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^{\circ} + RT \cdot \ln a_w \quad (1.6)$$

avec :

- $\mu_{el}^\circ, \mu_{H_2O}^\circ$ les potentiels chimiques normaux de l'électrolyte et de l'eau,
- R la constante des gaz parfait,
- T la température en Kelvin.

En utilisant les équations (1.6), la relation de Gibbs-Duhem (eq. (1.5)) dans l'échelle des molalités s'écrit :

$$m \cdot d \ln a_{el} + \frac{1}{M_{H_2O}} \cdot d \ln a_w = 0 \quad (1.7)$$

avec :

- m la molalité en mol kg^{-1} ,
- M_{H_2O} la masse molaire de l'eau ($18,015 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$).

Puisque les activités a_{el} et a_w peuvent être définies tel que :

$$\ln a_{el} = \ln(\gamma m)^\nu \quad \text{et} \quad \ln a_w = -\phi \nu m M_{H_2O} \quad (1.8)$$

avec :

- γ le coefficient d'activité stœchiométrique molal de l'électrolyte,
- ν la somme des coefficients stœchiométriques de l'électrolyte,
- ϕ le coefficient osmotique de la solution.

L'équation (1.7) devient :

$$\nu m \cdot d \ln(\gamma m) - \nu \cdot d(m\phi) = 0 \quad (1.9)$$

Ainsi :

$$d \ln \gamma = d\phi + (\phi + 1) \frac{dm}{m} \quad (1.10)$$

Si la référence choisie est la solution infiniment diluée dans l'eau, alors :

$$\ln \gamma = (\phi - 1) + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m} dm \quad (1.11)$$

Grâce à ces équations, il est possible de lier l'activité de l'eau au coefficient d'activité stœchiométrique molal. Ainsi la mesure de l'activité de l'eau et la connaissance de la molalité de la solution sont suffisantes pour déterminer les données binaires d'un électrolyte.

Il est alors possible de regrouper dans un même tableau les données sur le coefficient d'activité stœchiométrique molal et le coefficient osmotique en fonction de la concentration molale et parfois de la masse volumique. De nombreux chercheurs ont ainsi travaillé à l'obtention de ces données parfois rassemblées dans des ouvrages spécialisés.[15-18]

1.2 Méthodologie pour l'acquisition de données binaires

Ce qui est nécessaire à l'acquisition de données binaires dans un premier temps est la préparation de ces solutions. Il est important de surveiller certains paramètres comme la solubilité de l'électrolyte ou la stabilité thermodynamique de la solution sous peine d'acquérir des données erronées. Un petit écart dans la mesure d'un paramètre peut entraîner des variations importantes lors du calcul des autres.

Dans le cas d'une solution binaire, le couple (m_x^{bi}, a_w) est facilement accessible en réalisant une mesure d'activité d'eau (la description complète du fonctionnement de l'appareil se trouve

en annexe III.1.). Il est ensuite possible d'accéder au couple (m_x^{bi}, ϕ) par le calcul en utilisant l'équation (1.8) liant l'activité d'eau au coefficient osmotique :

$$\phi = \frac{\ln(a_w)}{\ln(a_w^{id})} = -\frac{\ln a_w}{M_{H_2O} \nu_1 m_1^{bi}} \quad (1.12)$$

En effet, pour un électrolyte dilué, $\ln(a_w^{id}) \approx -M_{H_2O} \nu_1 m_1^{bi}$.

Le couple suivant à acquérir est $(m_x^{bi}, \gamma_x^{bi})$. Pour cela il est nécessaire d'intégrer la relation (1.11). Cette intégration est facilitée par l'utilisation d'une relation analytique proposée par Hamer et Wu du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) qui est la plus souvent utilisée (équation 1.13).[15]

$$\phi = 1 - \left\{ \frac{A_{DH} \cdot |z^+ \cdot z^-|}{I a^3} \left[(1 + a\sqrt{I}) - 2 \ln(1 + a\sqrt{I}) - \frac{1}{1 + a\sqrt{I}} \right] - \frac{1}{2} b m - \frac{2}{3} c m^2 - \frac{3}{4} d m^3 - \frac{4}{5} e m^4 \right\} \quad (1.13)$$

avec :

- a, b, c, d et e des paramètres ajustables,
- m la molalité de l'électrolyte de données binaires connues,
- I la force ionique de la solution où $I = \sum \frac{1}{2} m_i z_i^2 = m$ (mol kg^{-1}) – pour des électrolytes 1-1,
- z^+ et z^- les charges cationique et anionique,
- $A_{DH} = 1,17378$ le paramètre de Debye-Hückel issu de l'évaluation critique de la permittivité relative de l'eau par Fernández à 25 °C.[19]

Les paramètres a, b, c, d et e sont calculés par ajustement mathématique sous Scilab. Une fois ces derniers connus, il est possible d'obtenir γ_x^{bi} en repartant de l'équation de Gibbs-Duhem qui relie chacun des paramètres compris dans les données binaires. Ainsi, à partir de l'équation (1.5) pour une solution binaire d'un électrolyte dans l'eau :

$$n_{H_2O} \cdot d \ln a_w = n_x^{bi} \cdot d \ln a_x^{bi} \quad (1.14)$$

Dans l'échelle des molalités, cette relation devient :

$$m_x^{bi} \cdot d \ln a_x^{bi} + \frac{1}{M_{H_2O}} \cdot d \ln a_w = 0 \quad (1.15)$$

En utilisant les équations (1.8), la relation (1.15) peut être écrite :

$$d \ln \gamma_x^{bi} = d\phi + (\phi - 1) \frac{d m_x^{bi}}{m_x^{bi}} \quad (1.16)$$

Ainsi, avec comme état de référence le composé x infiniment dilué dans l'eau :

$$\ln \gamma_x^{bi} = (\phi - 1) + \int_0^{m_x^{bi}} (\phi - 1) \frac{d m_x^{bi}}{m_x^{bi}} \quad (1.17)$$

Il est désormais possible d'obtenir le couple $(m_x^{bi}, \gamma_x^{bi})$ en intégrant la relation précédente et par identification en utilisant l'équation du NIST (1.13) :

$$\ln \gamma_x^{bi} = -\frac{A_{DH} \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}} + b m + c m^2 + d m^3 + e m^4 \quad (1.18)$$

Avec cette équation le coefficient d'activité de l'électrolyte x est connu pour toute molalité.

Le dernier paramètre à déterminer est la masse volumique ρ^{bi} qui sera mesurée avec un densimètre à la même température que l'activité d'eau. Ensuite, en traçant sur un graphique la masse volumique en fonction de la concentration, une régression permettra d'obtenir celle-ci pour toute molalité. Comme évoqué précédemment, l'acquisition de ce paramètre permet de réaliser une conversion entre les différentes échelles de concentrations : molalité, molarité, fraction molaire. Un tableau regroupant les calculs nécessaires aux conversions se trouve en annexe I de ce document.

Un schéma résumant les principales étapes de cette méthode est reporté figure 1.1.

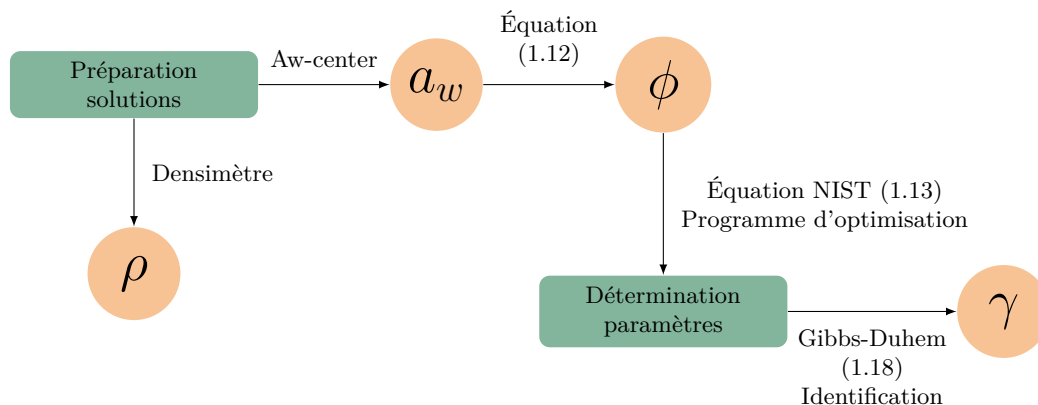


FIGURE 1.1 – Principales étapes de la méthodologie pour l'acquisition de données binaires

En conclusion, la principale difficulté de ce travail réside dans la préparation de ces solutions binaires. Une bonne connaissance de la chimie, et plus particulièrement de la spéciation et des réactions d'hydrolyse, de chaque électrolyte étudié est nécessaire afin de s'assurer que la solution obtenue répond aux spécifications demandées notamment en matière de stabilité.

En effet, une première tentative d'acquisition des données binaires du $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ avait été réalisée en 2016 lors de la thèse de Moeyaert.[20] Après plusieurs mois, il avait été remarqué que les solutions continuaient d'évoluer avec notamment un changement d'aspect ce qui signifiait un potentiel changement de l'activité d'eau. De nouvelles acquisitions étaient donc nécessaires en s'assurant de la stabilité thermodynamique de la solution demandant de ce fait une meilleure compréhension de la chimie du ruthénium.

1.3 Cas où les données binaires ne sont pas directement accessibles : quelles alternatives ?

Dans certains cas, l'acquisition de données binaires avec la méthode décrite dans la partie précédente n'est pas réalisable à cause de l'insolubilité ou de l'instabilité de l'électrolyte dans l'eau. Il est alors nécessaire de recourir à des alternatives pour obtenir ces données. Différents moyens d'acquisition seront donc décrits dans la suite du document au cas où il ne serait pas possible d'obtenir les données binaires pour la gamme de concentration ou de température désirée.

1.3.1 Recours à des solutions ternaires

Comme présenté dans la partie précédente, il est possible de lier le coefficient d'activité stoechiométrique molal avec l'activité de l'eau pour les solutions binaires. Cependant dans le cas

d'un mélange d'au moins deux solutions binaires différentes, de nouveaux calculs doivent être réalisés. L'utilisation d'un mélange à plus de deux composants permet par exemple d'assurer la stabilité d'un produit (le $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ devient stable en présence d'acide nitrique). Le recours à un nouveau composant permet également d'augmenter la solubilité de l'électrolyte étudié : l'ajout d'un acide permettant d'exacerber la solubilité de nombreux métaux. Il sera choisi de préférence un acide dont l'anion est similaire à celui de l'électrolyte étudié afin de limiter le nombre d'ions différents en solution.

Ainsi, l'approche qui va être décrite ici a pour but de déterminer les molalités et les masses volumiques d'un électrolyte dont la solution binaire ne peut pas être réalisée. Si ces données peuvent être obtenues via l'utilisation d'un mélange ternaire, il sera alors possible de poursuivre l'acquisition comme décrit précédemment.

1.3.1.1 Approche des solutions simples et règle de Zdanovskii

Le premier à avoir essayé de relier les activités des différents composants d'un mélange ternaire est Mac Kay[21] qui s'est notamment appuyé sur l'équation thermodynamique de Guggenheim[22] et désignée telle que la *relation des dérivées partielles croisées*.

$$\left(\frac{\partial \ln(a_i)}{\partial n_j} \right)_{n_k \neq j} = \left(\frac{\partial \ln(a_j)}{\partial n_i} \right)_{n_k \neq i} \quad (1.19)$$

Par la suite, un développement de cette équation de Guggenheim a permis à Mac Kay et Perring de montrer que la connaissance de l'activité d'eau d'un mélange permet de déterminer les coefficients d'activité de chacun des solutés.[23] Cette équation établie pour un mélange $(\text{M}_p\text{X}_q)_1/(\text{M}_p\text{X}_q)_2/\text{H}_2\text{O}$ est décrite par Majima[24] de la façon suivante :

$$0,018\nu_{MX_1} \ln \left(\frac{m^* \gamma_{MX_1}}{m^{bi} \gamma_{MX_1}^{bi}} \right) = - \int_0^{\ln(a_{H_2O})} \left\{ \frac{1}{m^{*2}} \left(\frac{\partial m^*}{\partial \ln x_2} \right)_{a_{H_2O}} + \frac{1}{m^*} - \frac{1}{m_{MX_1}^{bi}} \right\} d \ln(a_{H_2O}) \quad (1.20)$$

avec :

$$m^* = m_{MX_1} + \frac{\nu_{MX_2}}{\nu_{MX_1}} m_{MX_2} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{\nu_{MX_2} m_{MX_2}}{\nu_{MX_1} m^*}$$

où ν_{MX_1} et ν_{MX_2} sont les nombres d'ions libérés par la dissociation supposée totale des électrolytes 1 et 2 du mélange ternaire, m_{MX_1} et m_{MX_2} sont les molalités des électrolytes 1 et 2 dans le mélange, γ_{MX_1} est le coefficient d'activité de l'électrolyte 1 dans le mélange et $m_{MX_1}^{bi}$ et $\gamma_{MX_1}^{bi}$ sont la molalité et le coefficient d'activité de la solution binaire de l'électrolyte 1 de même activité d'eau que le mélange.

Cette méthode est cependant difficile à mettre en œuvre à cause du nombre important de données et de mesures requises. L'approche des solutions simples permet alors de simplifier l'équation de Mac Kay et Perring qui devient ainsi l'équation de Mikulin.[25] En 1936, Zdanovskii explique que lors du mélange de plusieurs solutions binaires d'électrolyte de même activité d'eau (solutions isopiétiques), la solution obtenue reste à cette même activité s'il n'y a pas d'interactions chimiques entre les électrolytes, ou encore, si le mélange est simple (figure 1.2).[8]

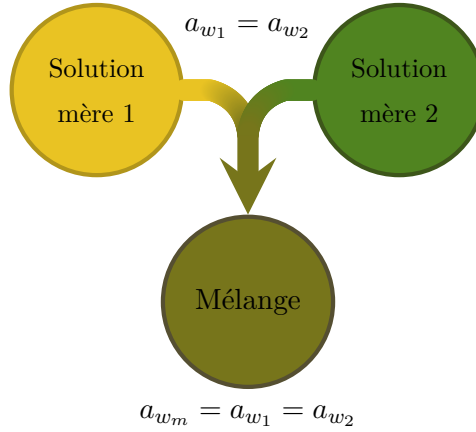


FIGURE 1.2 – Illustration de l’approche des solutions simples.

Mathématiquement, cela se traduit par la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{m_i^{bi}} = 1 \quad \text{et} \quad a_w = \text{constante} \quad (1.21)$$

avec :

- m_i la molalité du soluté i dans le mélange,
- m_i^{bi} la molalité du soluté i dans la solution binaire de même activité d’eau que le mélange.

Cette formule est connue sous le nom de formule ZSR (Zdanovskii-Stokes-Robinson). Elle a été établie en 1966 par Stokes et Robinson avec un mélange eau/sucre. La démonstration de cette formule est présente en annexe II.[26]

En 1963, Mikulin[25] suivi par Vdovenko et Ryazanov[27] montrent que si un mélange d’électrolytes suit la règle de Zdanovskii, alors il est possible de simplifier la formule de Mac Kay et Perring :

$$\gamma_1 = \frac{\nu_1 \gamma_1^{bi} m_1^{bi}}{\sum m_i \nu_i} \quad (1.22)$$

avec :

- γ_1, γ_1^{bi} le coefficient d’activité stœchiométrique molal du composé 1 dans le mélange, dans la solution binaire de même activité d’eau que le mélange,
- ν_1, ν_i le nombre de moles d’ions libérés lors de la dissociation supposée totale d’une mole d’électrolyte 1, i ,
- m_i, m_1^{bi} la molalité du composé i dans le mélange, du composé 1 dans la solution binaire de même activité d’eau que le mélange.

Cette formule permet d’estimer le coefficient d’activité si l’activité de l’eau, les concentrations et les données binaires sont connues pour chaque électrolyte. Cela signifie que pour toutes les solutions de même activité d’eau contenant l’électrolyte 1, le produit $\gamma_1 \sum m_i \nu_i$ est constant et peut donc être vu comme une fonction de l’activité d’eau.[28] L’équation (1.22) peut s’écrire de la façon suivante :

$$\gamma_1 = \frac{F(a_w)}{\sum m_i \nu_i} \quad (1.23)$$

Ainsi, il est clair que le coefficient d’activité peut être contrôlé via l’activité d’eau et la concentration des différents constituants.

À noter que pour un mélange ternaire, c'est à dire un mélange de deux solutions binaires ayant le même solvant (l'eau en général), la relation ZSR s'écrit :

$$\frac{m_1}{m_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} = 1 \quad (1.24)$$

avec :

- m_1, m_2 la molalité du soluté 1, 2 dans le mélange,
- m_1^{bi}, m_2^{bi} la molalité du soluté 1, 2 dans la solution binaire de même activité d'eau que le mélange.

1.3.1.2 Masse volumique et solutions simples

Vdovenko et Ryazanov[29] ont prouvé l'additivité des volumes pour les solutions ternaires respectant la règle ZSR. Il est ainsi possible d'écrire le volume total d'un mélange tel que :

$$V = \frac{m_1}{m_1^{bi}} V_1^{bi} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} V_2^{bi} \quad (1.25)$$

avec :

- V le volume de la solution ternaire,
- V_1^{bi}, V_2^{bi} les volumes des solutions binaires d'électrolyte 1 et 2 de même activité d'eau que la solution ternaire.

Cette additivité peut s'expliquer par l'absence d'interaction dans le mélange : la contribution de chaque électrolyte au volume total étant égal au volume de la solution binaire d'origine.

À partir de là, il est possible de retrouver la masse volumique ρ_{mix} (pour *mixture* d'après Leclaire et coll.[30]) pour un mélange ternaire en s'aidant de :

$$V^{bi} = \frac{M_1 m^{bi} + 1}{\rho^{bi}} \quad (1.26)$$

Soit :

$$\begin{aligned} \rho_{mix} &= \frac{M_1 m_1 + M_2 m_2 + 1}{V} \\ &= \frac{M_1 m_1 + M_2 m_2 + 1}{\frac{m_1}{m_1^{bi}} \frac{M_1 m_1^{bi} + 1}{\rho_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} \frac{M_2 m_2^{bi} + 1}{\rho_2^{bi}}} \end{aligned} \quad (1.27)$$

avec :

- M_1, M_2 les masses molaires des composés 1, 2,
- ρ_1^{bi}, ρ_2^{bi} les masses volumiques des solutions binaires d'électrolytes 1 et 2 de même activité d'eau que la solution ternaire.

Le problème de cette équation réside dans le fait qu'elle ne permet pas de prendre en compte un écart au comportement simple. En effet, en cas d'écart au comportement simple, l'additivité des volumes est perdue.

1.3.1.3 Limitation de la théorie des solutions simples

Comme expliqué, seul un mélange simple suit la règle ZSR. L'observation d'écarts au comportement simple pour les mélanges est due à de nouvelles interactions spécifiques entre les différents électrolytes qui ne sont pas observés dans les solutions binaires initiales. En effet,

KirginsteV et Luk'yanov ont établi une corrélation entre l'écart au comportement simple et la formation de nouveaux composés qui n'étaient pas présents dans les solutions initiales, et entre l'amplitude de ces écarts et la stabilité de ces composés.[31]

Ces écarts par rapport à la règle de Zdanovskii ont été quantifiés par ces deux chercheurs[32] avec l'addition d'un paramètre b à la formule ZSR (eq. (1.24)) tel que :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1^{b_1}} y_1 + \frac{1}{m_2^{b_2}} y_2 + b y_1 y_2 \quad (1.28)$$

avec :

- m la molalité totale du mélange ($m_1 + m_2$),
- y_1, y_2 les fractions molales des électrolytes 1 et 2 dans le mélange (c.-à-d. $\frac{m_1}{m}$ et $\frac{m_2}{m}$).

Si b est nul, alors le mélange est simple. Sinon, un écart au comportement simple est observé.

Cet écart peut être représenté sur un graphique en traçant différents points dont les coordonnées correspondent aux molalités des composants du mélange (m_1, m_2) à activité d'eau constante (figure 1.3). Si la solution respecte la règle ZSR, une droite est obtenue, sinon, une courbe.

Pour pouvoir tracer ce graphique les électrolytes doivent être solubles dans l'eau à l'activité d'eau visée. Pour chaque activité d'eau, une courbe ou droite différente est obtenue.

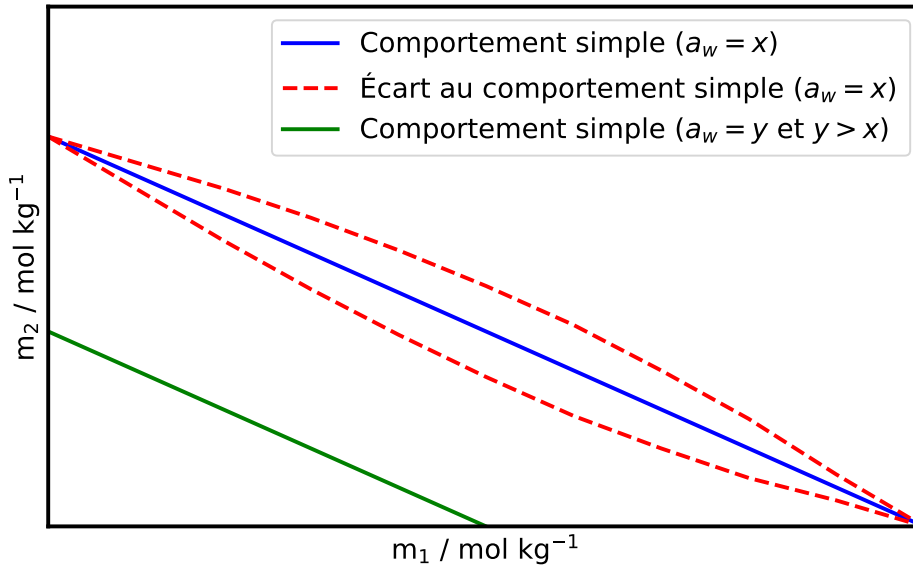


FIGURE 1.3 – Diagramme isopiétique schématisé

KirginsteV et Luk'yanov[33] ont proposé pour le paramètre b une variation linéaire liée à l'activité d'eau tel que :

$$b = A + B \cdot a_w \quad (1.29)$$

Ce paramètre peut aussi prendre en compte la fraction molale d'un des deux électrolytes. Le paramètre étant alors décrit :

$$b = A + B \cdot a_w + C \cdot y_1 \quad (1.30)$$

où A, B et C sont des paramètres ajustables.

Une correction de l'équation de Mikulin a également été proposée en cas d'écart à l'idéalité par Majima et Awakura[34] dans le cas où la variation du paramètre b n'est décrite que par A

et B (équation (1.29)) :

$$\gamma_1 = \frac{\nu_1 m_1^{bi} \gamma_1^{bi}}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} \exp(\Delta) \quad (1.31)$$

avec :

$$\Delta = \frac{m_2^2}{m M_{H_2O} \nu_1} [A \cdot \ln a_w + B \cdot (a_w - 1)] \quad (1.32)$$

1.3.1.4 Méthodologie d'acquisition de données à partir de mélanges ternaires

La différence avec la méthodologie d'acquisition pour une solution binaire décrite précédemment (section 1.2) se situe au niveau du couple (m_x^{bi}, a_w) qui est plus difficile à obtenir pour un mélange ternaire. Si une simple mesure d'activité d'eau permettait d'obtenir ce couple pour une solution binaire, une étape supplémentaire doit être suivie préalablement pour un mélange ternaire en ayant recours à la relation ZSR.

Cette méthode a été développée par Dannus[35] qui a proposé l'utilisation de la relation ZSR pour obtenir les données binaires du nitrate de plutonium avec le système $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ sachant que les données binaires de l'acide nitrique avaient déjà été tabulées auparavant.[15, 36, 37] La méthode a ensuite été utilisée par Charrin pour les données du nitrate de plutonium(IV) et celles du nitrate d'uranium(IV).[9]

Lorsqu'elle est employée dans ce cas, la relation ZSR est désignée par le terme *ZSR inverse* :

$$m_x^{bi} = \frac{m_x}{1 - \frac{m_a}{m_a^{bi}}} \quad (1.33)$$

où x est le composé dont les données binaires sont à acquérir et a celui pour lequel elles sont connues.

Il est important de noter que cette méthode a été développée pour des mélanges qui respectent la règle de ZSR. Dans le cas où un écart au comportement simple existerait, il faudrait modifier les équations avec le paramètre b présenté précédemment.

Ainsi, grâce à la relation (1.33) et à la mesure des concentrations m_x et m_a dans le mélange, il est possible d'atteindre le couple (m_x^{bi}, a_w) si les données binaires de l'autre électrolyte sont parfaitement connues. Le couple suivant, (m_x^{bi}, ϕ) , peut ensuite être obtenu de la même façon qu'il l'aurait été pour une solution binaire.

En conclusion, il est à noter que tous ces calculs reposent sur la précision des données binaires de l'électrolyte connu lorsque le mélange est ternaire. Il est donc préférable d'acquérir un maximum de données avec une solution d'électrolyte binaire pour limiter les erreurs et n'utiliser des mélanges ternaires qu'en cas d'impossibilité d'obtenir la solution binaire souhaitée. En plus des imprécisions, si l'espèce ajoutée est en trop grande proportion, elle deviendra la principale contributrice à la baisse de l'activité d'eau, risquant ainsi de fausser les résultats obtenus.

1.3.2 Recours à des analogues

Si le recours à un mélange ternaire ne permet toujours pas d'obtenir les données binaires de l'électrolyte souhaité, un autre moyen d'opérer est l'utilisation d'analogues. Dans le cas d'une insolubilisation de l'électrolyte par exemple, les analogues peuvent être utilisés pour avoir une approximation des données au-delà de la concentration maximale de solubilité.

1.3.2.1 Méthode de Kusik-Meissner-Tester (KMT)

C'est en 1972 que Kusik, Meissner et Tester publient leur premier travail sur la méthode KMT.[38] Le but initial de leur démarche était de proposer une méthode graphique simple permettant d'obtenir le coefficient d'activité d'un électrolyte pour toute la gamme de solubilité

de celui-ci. Basé sur les acquisitions expérimentales de différents électrolytes de stoechiométrie différente (les types utilisés sont 1-1, 1-2, 2-1, 3-1 et 3-2), le graphique obtenu pour des forces ioniques de 0 à 2 mol kg⁻¹ est difficile à lire en raison des nombreux chevauchements et croisements des courbes. Cependant, les auteurs remarquent qu'au sein d'un même type d'électrolyte les courbes semblent posséder des variations similaires et ne se croisent donc pas. Pour pallier ce problème de croisement de courbes, ils proposent alors une nouvelle variable à partir du coefficient d'activité : *le coefficient d'activité réduit*. Ce coefficient est décrit pour un électrolyte M_xX_q tel que :

$$\Gamma_{MX} = (\gamma_{MX})^{\frac{1}{|z_M \cdot z_X|}} \quad (1.34)$$

avec :

- γ_{MX} le coefficient d'activité de l'électrolyte,
- z_M et z_X la charge du cation et de l'anion.

Avec cette méthode, quand la force ionique tend vers 0, les courbes convergent vers une même fonction qui correspond à la loi limite de Debye-Hückel qui, pour le coefficient d'activité réduit, s'écrit :

$$\Gamma_{MX} = -0,5107 \cdot \sqrt{I} \quad (1.35)$$

À partir de là, Kusik, Meissner et Tester vont assembler les données de 120 électrolytes pour généraliser leur étude. Parmi ces 120 électrolytes, seule une dizaine va présenter des croisements avec les autres courbes. Ainsi, les courbes ne se croisant pas vont être interpolées pour former un réseau d'abaques valable pour tout électrolyte. Chaque courbe du graphique ne correspond donc plus toujours à une donnée expérimentale initialement utilisée.

La lecture de l'abaque étant tout de même fastidieuse lorsque plus d'un point doit être reporté, les auteurs vont améliorer la méthode en proposant une équation permettant de lier le coefficient d'activité réduit à seulement 2 paramètres : la force ionique I et le paramètre ajustable q dépendant de l'électrolyte utilisé.

$$\log(\Gamma) = \log[1 + B(1 + 0,1I)^q - B] + \log(\Gamma^*) \quad (1.36)$$

avec :

$$\begin{aligned} B &= 0,75 - 0,065q \\ \log(\Gamma^*) &= \frac{-0,5107\sqrt{I}}{1 + C\sqrt{I}} \\ C &= 1 + 0,055q \exp(-0,023I^3) \end{aligned}$$

Cette équation peut ainsi être utilisée pour s'affranchir de la lecture graphique. La détermination du paramètre q pouvant se faire par ajustement des données expérimentales (méthode des moindres carrés...). Ainsi, si la méthode pouvait manquer de précision dans les années 70, le développement de l'informatique permet un meilleur ajustement de ce paramètre q .

Un point important à savoir avec cette méthode est qu'elle devient plus précise lorsque la solution utilisée pour définir le point expérimental est fortement concentrée. Il est donc conseillé d'utiliser la valeur de coefficient d'activité d'une solution proche de la solubilité maximale pour déterminer q . Il est aussi intéressant de calculer ce coefficient pour plusieurs points pour vérifier si l'électrolyte utilisé ne fait pas partie des quelques exceptions qui croisent les autres courbes, l'abaque ne pouvant alors pas être utilisée.

Pour compléter cette abaque, les auteurs[39] y ont ajouté des courbes pour obtenir la valeur de l'activité d'eau pour un couple (μ, Γ) donné avec μ la force ionique telle que :

$$\mu = \frac{1}{2}m(\nu_+z_+^2 + \nu_-z_-^2) \quad (1.37)$$

Pour un électrolyte 1-3, $\mu = 6m$. L'équation est différente en fonction du type d'électrolyte. La première correspond aux électrolytes 1-1 et peut être lue directement sur le graphique :

$$\log(a'_w) = -0,0156\mu - 0,036 \int_0^{\Gamma^0} \mu d \log(\Gamma^0) \quad (1.38)$$

La deuxième est valable pour tous les autres types d'électrolyte. La valeur lue sur le graphique est utilisée pour calculer la valeur réelle de l'activité d'eau :

$$\log(a_w) = 0,0156\mu \left(1 - \frac{1}{|z_M \cdot z_X|} \right) + \log(a'_w) \quad (1.39)$$

Cependant cette équation est difficile à utiliser en-dehors de la partie disponible sur l'abaque en raison de la difficulté de résoudre le terme intégral.

Une représentation de cet abaque est disponible en figure 1.4. Les courbes noires et grises représentent différentes valeurs de q (entre $-2,6$ et 9) et les courbes pointillées rouges représentent l'activité d'eau (les valeurs sur le graphique correspondent à a'_w).

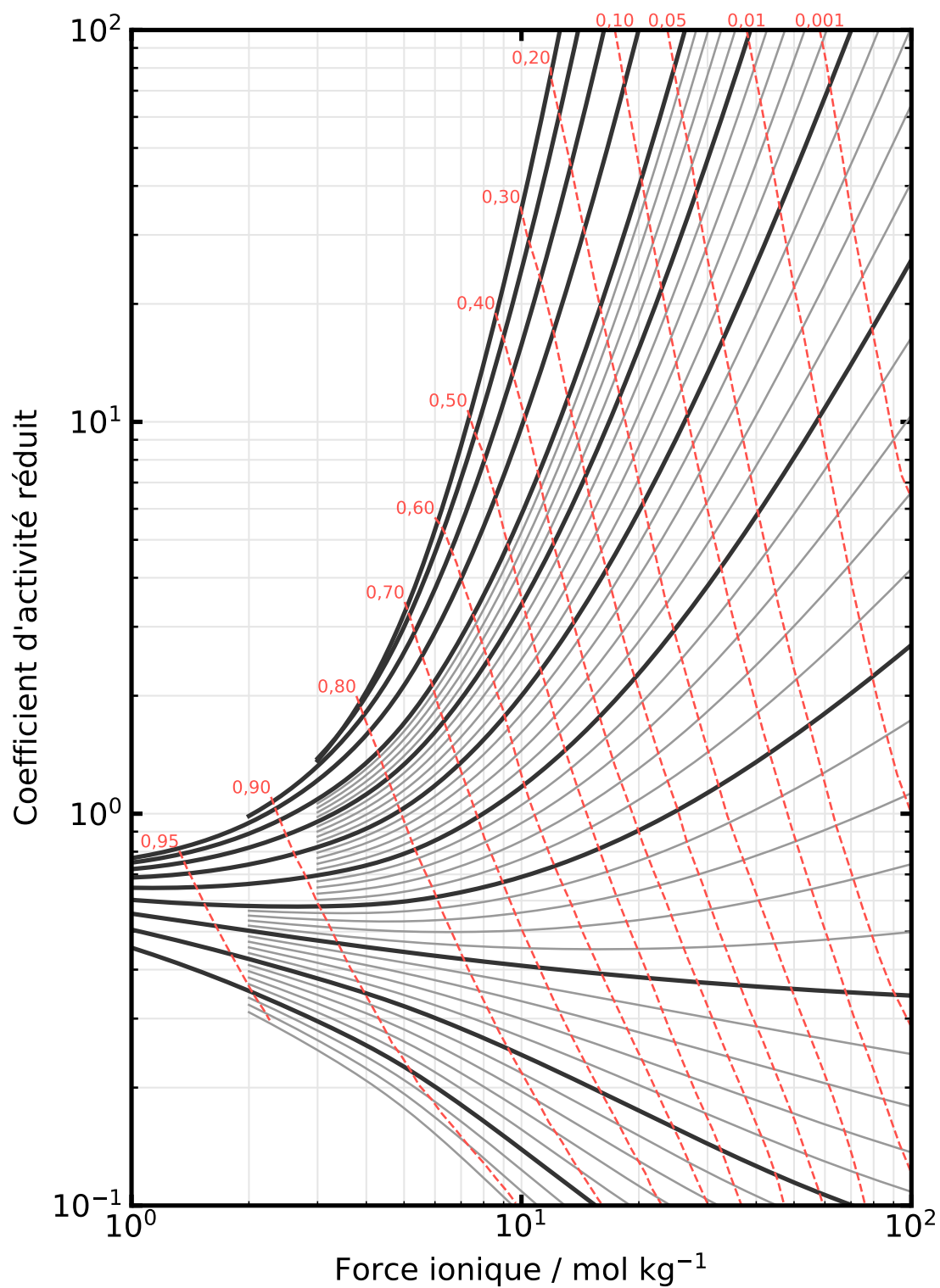


FIGURE 1.4 – Abaque KMT. Une courbe noire représente une variation de q de 1 et une grise de 0,2. Les courbes pointillées rouges représentent l'activité d'eau.[39, 40]

1.3.2.2 Méthode de Bromley

En 1973, Bromley fait le constat qu'il n'existe aucune méthode permettant d'estimer les propriétés thermodynamiques d'un électrolyte pour lequel aucune mesure n'a jamais été réalisée si ce n'est la méthode KMT (encore peu développée à ce moment-là).[41] En se basant sur les observations de ces derniers, il établit une équation permettant de déterminer le coefficient d'activité à l'aide d'un seul paramètre ajusté pour chaque électrolyte. Il propose ensuite différentes équations pour expliciter les autres paramètres comme le coefficient osmotique. Pour le coefficient d'activité à 25 °C, l'équation est la suivante :

$$\log \left(\gamma^{\frac{1}{z_1 z_2}} \right) = \frac{-0,511I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{(0,06 + 0,6B)I}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_+ Z_-|} I\right)^2} + \frac{BI}{|Z_+ Z_-|} \quad (1.40)$$

avec B un coefficient ajusté pour chaque électrolyte et I la force ionique en mol kg^{-1} .

Pour le coefficient osmotique, cette équation devient :

$$1 - \phi = 2,303A\gamma|Z_+ Z_-| \frac{I^{1/2}}{3} \sigma(\rho I^{1/2}) - 2,303(0,06 + 0,6B)|Z_+ Z_-| \frac{1}{2} \psi(aI) - 2,303B \frac{I}{2} \quad (1.41)$$

avec $\rho = 1,0$, $a = 1,5/|Z_+ Z_-|$ ainsi que :

$$\sigma(\rho I^{1/2}) = \frac{3}{(\rho I^{1/2})^3} \left[1 + \rho I^{1/2} - \frac{1}{1 + \rho I^{1/2}} - 2 \ln(1 + \rho I^{1/2}) \right] \quad (1.42)$$

et :

$$\psi(aI) = \frac{2}{aI} \left[\frac{1 + 2aI}{(1 + aI)^2} - \frac{\ln(1 + aI)}{aI} \right] \quad (1.43)$$

Cette méthode comporte cependant plusieurs inconvénients : elle n'est valide que pour des forces ioniques inférieures à 6 mol kg^{-1} et fonctionne mal pour certains types d'électrolytes (les sulfates avec un métal bivalent, l'acide sulfurique, certains halogénures)...

Plusieurs corrections ont ainsi été proposées pour améliorer l'équation 1.40. Par exemple, si la détermination de données doit se faire à une force ionique supérieure à 6 mol kg^{-1} , il est possible d'ajouter le terme $CI^{3/2} + DI^2$ à l'équation. De la même façon, en fonction de l'association des ions, un autre terme doit être ajouté :

$$- \frac{2m(\nu - 1)}{2,303K\nu} \quad (1.44)$$

avec K la constante de dissociation pour la paire d'ions associés.

Cette correction n'est cependant valable qu'à faible concentration et d'autres équations sont proposées à plus forte concentration en fonction du type d'électrolyte étudié.

En ce qui concerne la valeur de B , elle doit être calculée si l'électrolyte n'a jamais été étudié auparavant en utilisant la somme des B pour chaque ion pris individuellement. Si ce paramètre n'existe pas pour l'un des ions, une valeur lui est attribuée arbitrairement. Les auteurs soulignent tout de fois que cette méthode manque de précision et qu'un terme supplémentaire est nécessaire pour effectuer de meilleures corrélations.

1.3.3 Conclusion

Différentes méthodes sont donc disponibles en cas d'impossibilité de réaliser les acquisitions avec un mélange binaire. Il faut cependant faire attention à bien prendre en compte les limitations de ces méthodes qui sont moins précises qu'une acquisition directe. Les 2 méthodes décrites ici (mélanges ternaires et utilisation d'analogues) ont l'avantage d'être complémentaires : il est ainsi possible de commencer par l'acquisition avec un mélange binaire, de continuer avec le mélange ternaire et enfin d'utiliser les points obtenus avec ces 2 méthodes pour extrapoler les valeurs des solutions trop concentrées si nécessaire.

1.4 La chimie du ruthénium pour l'acquisition de données binaires

1.4.1 Généralités

Le ruthénium, élément chimique n°44, faisant partie de la famille des platinoïdes, a été obtenu pour la première fois en 1844 par le chimiste Karl Ernst Klaus. Il possède 7 isotopes stables et, parmi les isotopes radioactifs, 2 sont considérés dans les opérations de retraitement du combustible usagé le ^{103}Ru et le ^{106}Ru de demi-vie 39,26 j et 373,59 j respectivement.[42] À lui seul, le ruthénium représente environ 8 % de la masse totale des produits de fission. De plus, l'activité totale du ruthénium est majoritairement due au ruthénium 106 qui, bien qu'il ne constitue que 1 % de la masse de ruthénium, représente 10 % de l'activité β et γ de l'ensemble des produits de fission.[43]

Comme indiqué en introduction, le ruthénium est présent dans de nombreuses étapes du procédé Purex (voir figure 1.5) et ce que ce soit sous forme liquide, solide ou gazeuse. Sa répartition lors de la dissolution[44] est telle que :

- environ $2/3$ est dissous dans l'acide nitrique concentré où le ruthénium se trouve principalement au degré d'oxydation +II sous forme de ruthénium nitrosyle $[\text{RuNO}]^{3+}$ avec un degré de nitration dépendant de l'acidité de la solution. La concentration de ruthénium dissous présent dans les solutions de dissolution est de l'ordre de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- $1/3$ reste dans les résidus de dissolution sous forme de colloïdes, de boues ou d'alliages métalliques.
- 0,02 % se volatilise en tétraoxyde de ruthénium : RuO_4 .

Bien que la majorité des colloïdes soient suffisamment gros (quelques microns) pour être retenus lors de la clarification, une partie non négligeable va se retrouver en suspension dans la suite du procédé où ces colloïdes vont former des *crasses d'interfaces*, de fines particules à l'interface entre la solution aqueuse et le solvant pouvant perturber l'extraction.

En allant plus loin dans le procédé, lors des opérations de purification par extraction liquide-liquide, le ruthénium va également poser problème notamment en raison d'un phénomène de rétention qui fait que le ruthénium extrait en phase organique, et donc considéré comme une impureté, est difficilement déséparé. C'est l'une des raisons pour laquelle un second cycle de purification de l'uranium et du plutonium est nécessaire. Pour minimiser cette extraction, le moyen retenu dans le procédé PUREX est de maintenir le solvant à une forte concentration d'uranium.[45] De plus, lors de l'extraction, la teneur élevée de certains éléments à l'activité spécifique importante, notamment le ^{106}Ru et le ^{106}Rh , provoque une dégradation du solvant TBP réduisant l'efficacité du procédé.

Enfin, lors de la vitrification, procédé utilisé pour immobiliser les produits de fission sur le long terme dans une matrice de verre, le ruthénium, comme les autres platinoïdes, va avoir tendance à cristalliser (RuO_2) entraînant une augmentation de la viscosité et une dégradation de la qualité du verre si la teneur en éléments indissous est trop importante.

Dans ce travail, c'est le $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ qui sera étudié. Ces complexes dit de ruthénium nitrosyle ont été depuis longtemps décrits comme majoritaires dans les solutions de retraitement du combustible nucléaire. La réaction de dissociation est la suivante :



Bien que beaucoup étudiés depuis les années 50, les complexes de ruthénium nitrosyle continuent de poser problème à cause des nombreuses formes qu'ils peuvent prendre. La suite de ce travail se focalisera sur la spéciation du ruthénium en milieu nitrique et en milieu aqueux ainsi que sur les réactions d'hydrolyse qui se déroulent en ces milieux.

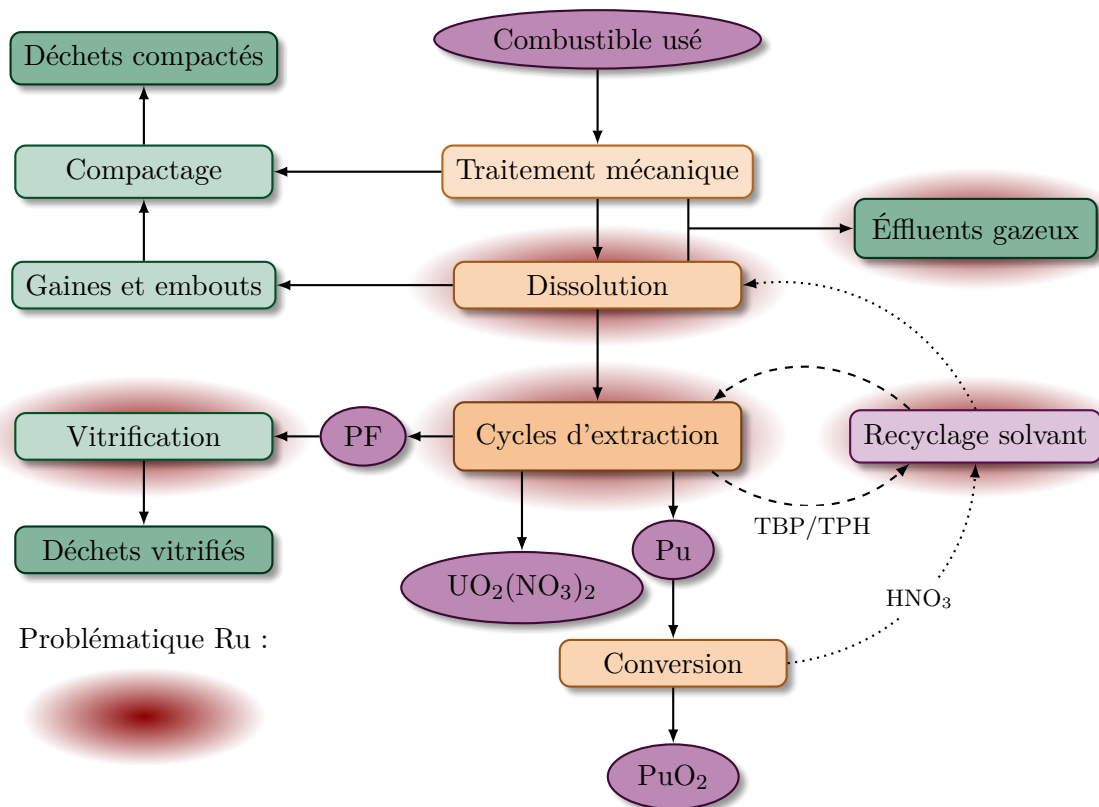


FIGURE 1.5 – Schéma simplifié du procédé PUREX avec mise en évidence des étapes où le ruthénium pose problème.

1.4.2 Formation et stabilité des complexes de ruthénium

1.4.2.1 Les complexes de ruthénium en milieu nitrique

En présence d'acide nitrique, le ruthénium va se retrouver sous la forme $[\text{RuNO}]^{3+}$ et Ru(IV) . Comme seul le $[\text{RuNO}]^{3+}$ est extrait par le TBP, c'est lui qui sera étudié par la suite dans ce rapport. La configuration la plus répandue dans la littérature est celle provenant de l'assemblage de Ru(II) avec NO^+ . [46-48] Ces études se basent sur la fréquence de la vibration νNO qui est supérieure à 1830 cm^{-1} donnant la linéarité de la liaison $[\text{Ru-NO}]$. Si le complexe RuNO^{3+} était formé d'un ruthénium au degré d'oxydation III, alors la fréquence de la vibration νNO de $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}]$ aurait été de 1700 cm^{-1} et la structure aurait été angulaire.

Il est cependant possible qu'un intermédiaire entre $\text{Ru}^{\text{(II)}}=\text{N}=\text{O}$ et $\text{Ru}^{\text{(III)}}-\text{N}\equiv\text{O}$ existe car les études de Bokii [49] et Bottomley [47] montrent que l'angle de la liaison Ru-N-O est légèrement inférieur à 180° (écart inférieur ou égal à 10°) sachant que pour $\text{Ru}^{\text{(II)}}=\text{N}=\text{O}$ l'angle est de 180° et que pour $\text{Ru}^{\text{(III)}}-\text{N}\equiv\text{O}$ l'angle est compris entre 90° et 150° en fonction de la force de la triple liaison.

Le ruthénium nitrosyle peut accepter 5 ligands pour former un complexe octaédrique hexacoordonné où le groupement $-\text{NO}$ occupe toujours une position axiale. La figure 1.6 montre la structure simplifiée du complexe. Dans les solutions d'acide nitrique, les ligands susceptibles d'occuper les positions vacantes 2 à 6 sont les ions nitrates ($-\text{NO}_3^-$), les ions nitrites ($-\text{NO}_2^-$), l'eau ou l'ion hydroxyde ($-\text{OH}^-$).

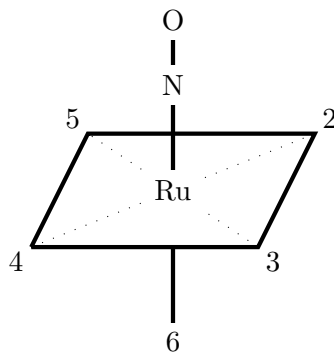
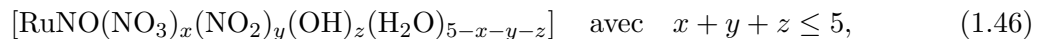


FIGURE 1.6 – Structure simplifiée des complexes RuNO^{3+} . [48, 50]

Les complexes ainsi formés auront la formule générale :



Ces complexes peuvent être divisés en différentes familles :

- les complexes nitrates ($y = 0$),
- les complexes nitrés ($x = 0$),
- les complexes mixtes nitrés-nitrates ($x \neq 0$ et $y \neq 0$).

Il est important de noter que la position axiale opposée au groupement $-\text{NO}$ (position 6 sur la figure 1.6) est principalement occupée par des ligands $-\text{OH}_2$ ou $-\text{OH}$ car la liaison est très labile et les échanges y sont donc rapides et permanents. [50, 51]

De plus, à forte concentration en ruthénium, la formation d'espèces dimériques voire polymériques est attendue rendant la spéciation plus complexe à appréhender et pouvant entraîner une augmentation de la masse volumique et de la viscosité. [52]

1.4.2.1.a Complexes nitrates

Les complexes ayant été identifiés dans les solutions de dissolution des combustibles nucléaires irradiés sont les complexes nitrates,[53] ceux-ci sont responsables de la difficulté de décontaminer les flux d'uranium et de plutonium.

Les différents complexes qui ont été identifiés par Scargill en utilisant du ruthénium radioactif et du papier pour chromatographie sont décrits dans le tableau 1.1.[53] L'équilibre entre les différents complexes est représenté en figure 1.7.

TABLEAU 1.1 – Les différents complexes de ruthénium nitrosyle nitrates selon Scargill.[53]

A_0	complexe polynucléaire sans NO_3^- dérivé de $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$
A_1	2-nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
B_2	2,3-cis nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
C_2	2,4-trans nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
D_3	2,3,4-nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
D_4	2,3,4,5-nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^-$

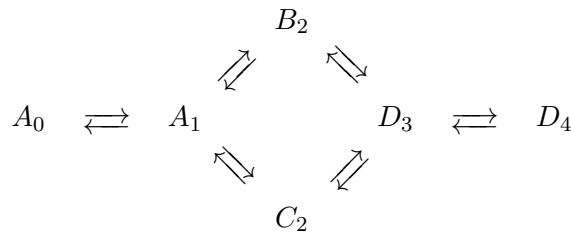


FIGURE 1.7 – Équilibre entre les différents complexes nitrates de RuNO^{3+} selon Scargill.[53]

La proportion d'un complexe est liée à différents paramètres telles que la concentration en HNO_3 ou la température. Cette composition a été étudiée par Scargill et est reprise sur la figure 1.8 qui permet de voir que le nombre de ligand augmente avec la concentration en HNO_3 . [54, 55] Ainsi, les complexes A_0 et A_1 , d'abord prédominants, tendent à disparaître avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique. Puis les complexes di-nitrates atteignent un maximum vers 4 mol L^{-1} en acide nitrique où ils représentent environ 50 % des complexes. Enfin, les complexes les plus nitrates (D_3 et D_4) deviennent majoritaires à partir d'une acidité d'environ 6 mol L^{-1} (40 % de tri-nitraté). L'espèce penta-nitratée n'a pas été observée, ce qui est en accord avec les études évoquant la labilité de la position axiale 6 et la difficulté à former ce complexe spécifiquement.[56]

La présence de nitrate d'uranium va avoir un effet sur la répartition à l'équilibre des complexes. En effet, dans la suite de son étude sur les complexes nitrates de ruthénium, il est apparu que l'ajout de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)$ va agir en augmentant le nombre de complexes tri-nitrates au dépend de ceux mono-nitrates comme le montre le tableau 1.2.

La répartition des complexes de ruthénium en fonction de la concentration d'acide nitrique a aussi été étudiée par Rudstam.[57] Son travail donne un résultat assez proche de ce qui a été fait par Scargill à la différence que Rudstam considère des ligands hydroxy sur certaines positions non nitrates (à la place d'un groupement aquo pour Scargill). Cependant on retrouve la prédominance des complexes tri-nitrates à forte acidité ainsi que des complexes di-nitrates vers 4M comme le montre la figure (1.9).

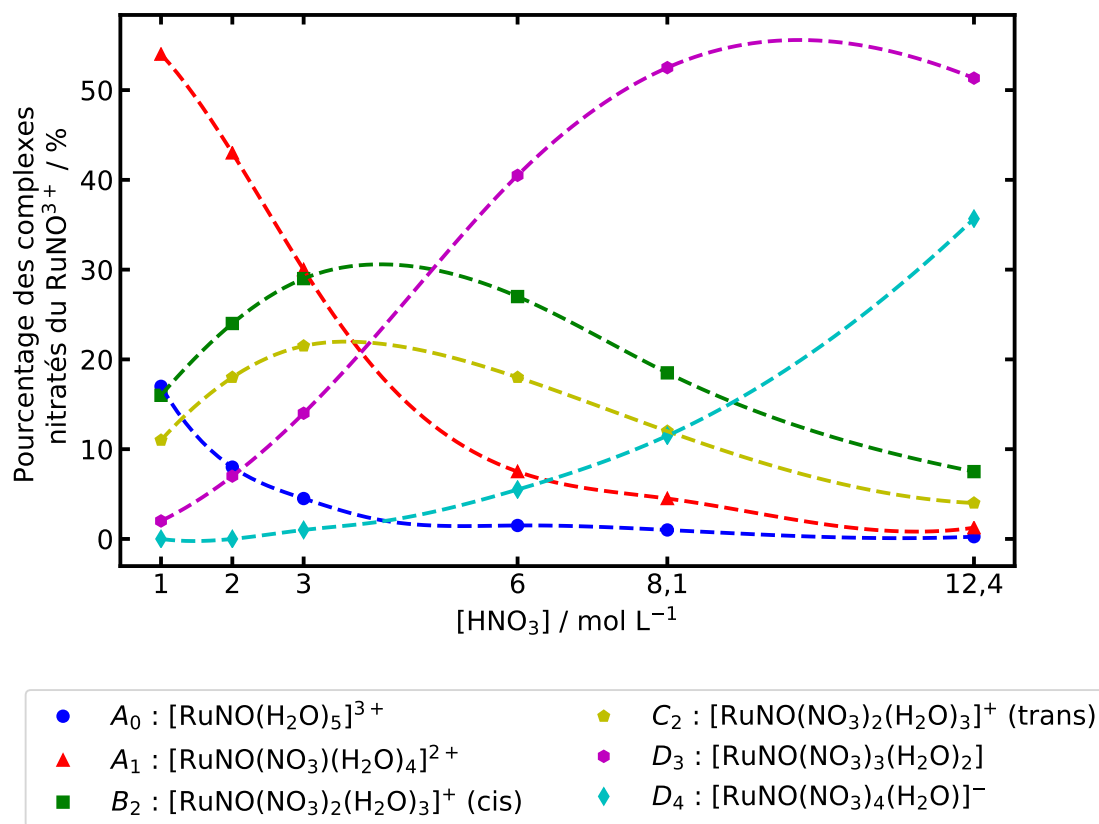


FIGURE 1.8 – Composition à l'équilibre d'une solution de nitrate de RuNO^{3+} en fonction de la concentration d'acide nitrique ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{RuNO}^{3+}] = 10^{-3}\text{ molL}^{-1}$; Solution âgée de 2 semaines). Les points ont été obtenus par chromatographie échangeuse d'anion sauf pour ceux des complexes tri- et tétra-nitrates qui ont été obtenus par extraction du solvant ou chromatographies en phase inverse.[55]

TABLEAU 1.2 – Influence de l'ajout de nitrate d'uranium sur la répartition des complexes nitrates de ruthénium.[54]

Solution	Pourcentage des complexes nitrates de Ru				
	A_1	B_2	C_2	D_3	D_4
$\text{HNO}_3\ 3\text{M}$	33	32	20,5	13	1
$\text{HNO}_3\ 3\text{M} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)\ 1,25\text{M}$	11	28,5	19	38,5	5

Enfin, une troisième étude a été menée sur ces complexes par Fletcher qui apporte des résultats similaires reportés sur la figure (1.9).[58] Les différences majeures se font notamment sur les proportions entre mono-nitraté et di-nitraté. Cette différence peut s'expliquer par une confusion lors de l'identification, certaines espèces étant peu séparées par chromatographie : Scargill regroupant parfois les espèces mono-nitratées et non-nitratées par exemple.

Ainsi, malgré les différences entre ces travaux, il apparaît que des complexes de ruthénium riches en ligand nitrate sont majoritaires à une forte concentration en HNO_3 . Cependant, la nature des autres ligands reste à trancher entre H_2O et OH ou encore un mélange des 2.

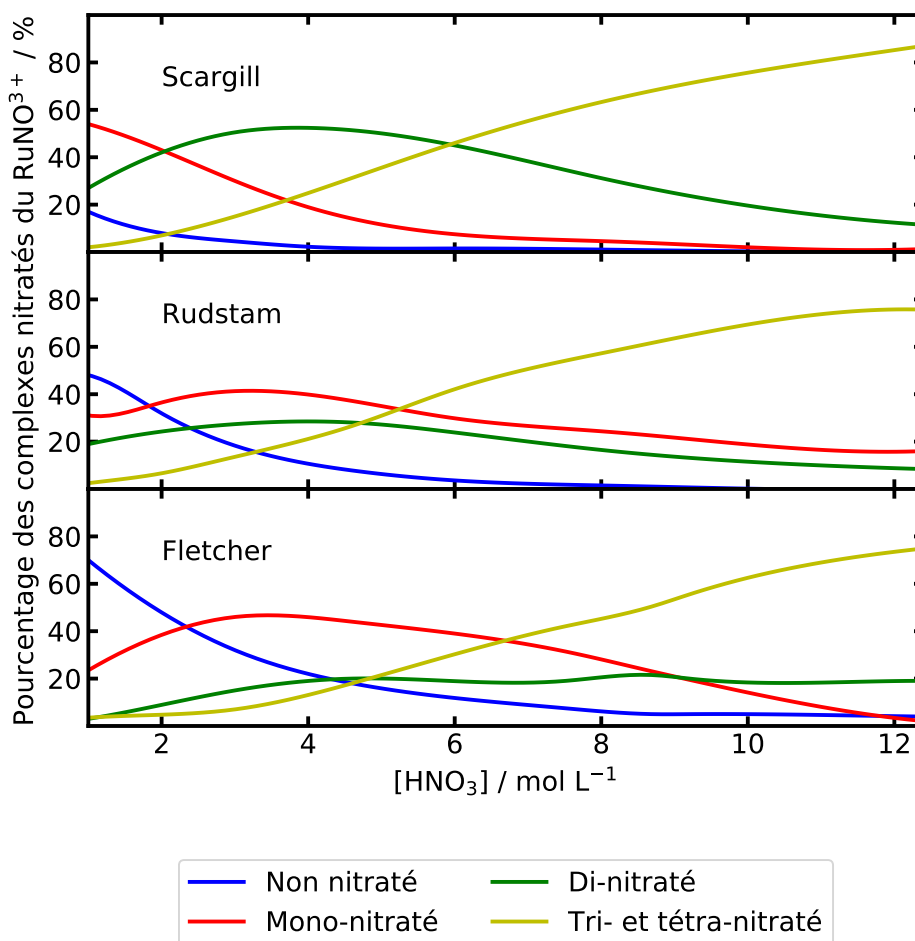
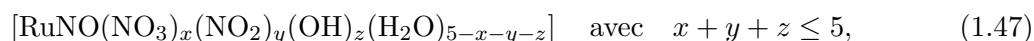


FIGURE 1.9 – Composition à l'équilibre d'une solution de nitrate de RuNO_3^+ en fonction de la concentration d'acide nitrique selon les travaux de Scargill,[55] Rudstam[57] et Fletcher.[58]

La spéciation des complexes de ruthénium est importante pour comprendre son comportement dans le procédé PUREX notamment par le fait que le complexe tri-nitraté a été identifié comme partiellement extractible dans le TBP.[59] Dans le cadre de ce travail, connaître l'impact de ces différents paramètres sur la spéciation permettra en cas d'impossibilité de réaliser l'acquisition des données binaires d'avoir une idée de quel paramètre faire varier de préférence afin, par exemple, d'augmenter la solubilité.

1.4.2.1.b Complexes nitrés et mixtes nitrés-nitratés

En fonction de l'acidité du milieu et de la présence d'autres espèces comme des ions nitrite, les complexes nitratés peuvent évoluer vers des complexes mixtes de la forme :



En effet, en présence d'acide nitreux, les groupements $-\text{ONO}_2$ vont disparaître au profit des groupements $-\text{NO}_2$ plus nucléophiles et plus stables. Les différents complexes qui se forment en présence d'acide nitreux ainsi que leur répartition en fonction de la concentration en acide nitrique ont été étudiés par Boswell.[50] Les résultats de son travail sont présentés figure 1.10. À faible concentration d'acide nitrique, le complexe majoritaire est le 2-3 cis di-nitro (une partie non déterminée du pourcentage de complexes appartient au complexe aquo). Puis le complexe mono-nitro devient prédominant avec un pic à 50 % pour une concentration de 4 M. Enfin, les différents complexes de trois ligands deviennent majoritaires pour atteindre environ 47 % du total pour une concentration de 7 M. Cependant atteindre un équilibre est beaucoup plus long que pour les complexes nitratés : des délais de l'ordre d'une année ont été rapportés.[60] Il est important de noter figure 1.11 qu'il n'y a aucune substitution directe d'un groupement $-\text{ONO}_2$ en un groupement $-\text{NO}_2$ ou inversement. Chaque réaction d'un complexe à un autre, que ce soit en nitration ou en hydrolyse, se fait sur un ligand H_2O .

Comme pour les complexes nitratés, la position 6 du complexe est toujours occupée par un groupement H_2O .

Il existe également des complexes nitro seuls qui ont été étudiés en premier par Joly en 1889.[61, 62] La structure de ces complexes ne sera cependant définie que plus tard par des techniques de diffraction X.[49]

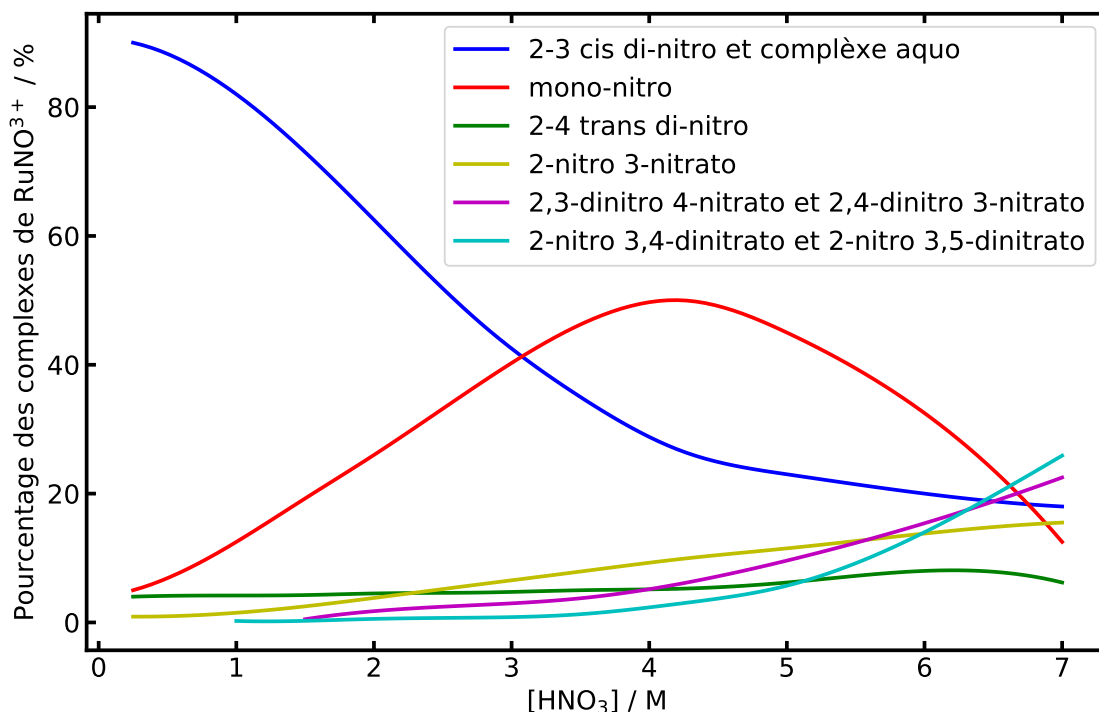


FIGURE 1.10 – Composition à l'équilibre des complexes nitrés et mixtes en fonction de la concentration d'acide nitrique ($[\text{RuNO}^{3+}] < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; solutions âgées de plus d'un an).[50]

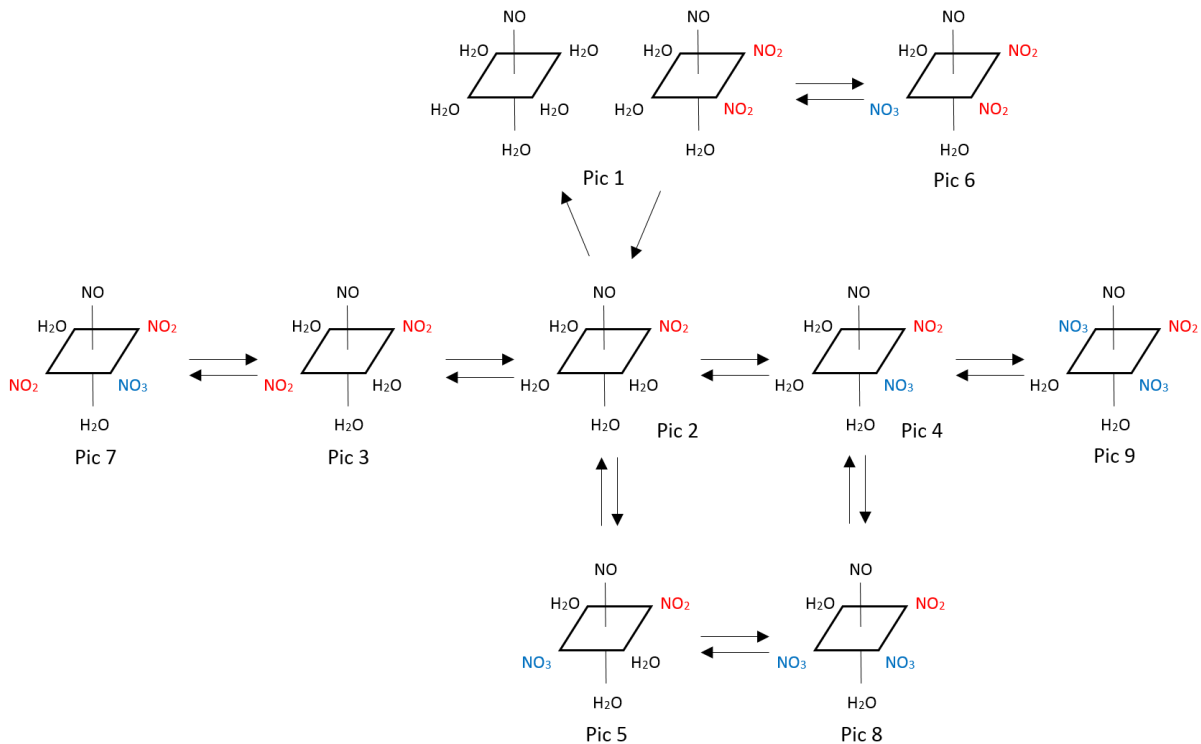


FIGURE 1.11 – Équilibre entre les différents complexes observés par chromatographie en phase inverse du RuNO^{3+} dans l'acide nitrique à $0,45 \text{ mol L}^{-1}$ pour les réactions d'hydrolyse ou à 10 mol L^{-1} pour les réactions de nitration à une température de 0°C . [50]

1.4.2.2 Hydrolyse des complexes de ruthénium en milieu nitrique

1.4.2.2.a Influence de la concentration en acide nitrique

Deux cas différents sont à prendre en compte concernant l'impact de la concentration en acide nitrique sur l'hydrolyse des complexes de ruthénium :

- à forte acidité,
- à faible acidité.

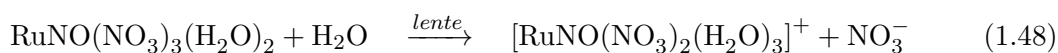
À forte acidité, pour une concentration en HNO_3 supérieure à 1 M , la réaction de nitration est dans la plupart des cas plus rapide que celle d'hydrolyse. Des vitesses de nitration et d'hydrolyse ont été mesurées par Scargill pour des concentrations de $6,1 \text{ M}$ et $8,1 \text{ M}$. [55] Celles-ci sont rassemblées dans le tableau 1.3.

Il apparaît qu'avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique, la réaction de nitration est favorisée devant celle d'hydrolyse. Cela explique la formation de complexe plus nitraté à forte acidité.

À faible acidité, lorsque la concentration d'acide nitrique est inférieure à 1 M , les complexes nitrates de ruthénium tendent à disparaître. En effet, ces derniers évoluent vers des complexes hydroxydes de formule $[\text{RuNO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

L'hydrolyse de ces complexes s'effectue par une série de réactions en deux étapes :

- une dénitruration :



- une déprotonation :



TABLEAU 1.3 – Cinétique de nitration et d’hydrolyse des complexes de ruthénium nitrosyle à 25 °C.[55]

		Constante de vitesse k en min^{-1}			
		Nitration		Hydrolyse	
HNO ₃ (M)		6,1	8,1	6,1	8,1
Réaction	A ₁ ⇌ B ₂	1,65	3,0	0,70	0,72
	A ₁ ⇌ C ₂	8,1	13,5	4,3	4,5
	B ₂ ⇌ D ₃	17,9	32,5	11,1	11,7
	C ₂ ⇌ D ₃	74,0	144	36,5	37,4
	D ₃ ⇌ D ₄	17,0	68	102	270

La conséquence d’une variation de l’acidité a aussi été étudiée par Rudstam. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.4.

Ici aussi, la tendance observée est celle d’une accélération des vitesses d’échange des ligands nitrates. Ce comportement est logique par rapport à ce qui a été observé par Scargill.

Au vu de ces deux études, un autre élément apparaît : la variation de la concentration d’acide nitrique semble avoir peu d’effet sur les réactions d’hydrolyse où la constante de vitesse reste constante (par exemple pour la réaction tri-nitraté vers di-nitraté). La seule exception est pour la réaction du tri-nitraté vers le tétra-nitraté qui augmente fortement.

TABLEAU 1.4 – Cinétique de nitration et d’hydrolyse des complexes de ruthénium nitrosyle - Influence de l’acidité. Avec T = 293 K.[57] Avec N : non-nitraté, M : mono-nitraté, D : di-nitraté et T : tri-nitraté.

[HNO ₃]	Constante de vitesse $k \times 10^3 \text{ min}^{-1}$			
	k _{NM}	k _{MN}	k _{DT}	k _{TD}
0,95 N	2,5	4,1	2,4	25,0
1,92 N	14,0	4,6	5,8	19,0
3,80 N			13,0	18,0
7,11 N			53,0	20,0

1.4.2.2.b L’influence de la température

L’influence de la température sur les vitesses de nitration et d’hydrolyse a été étudiée par Rudstam. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 1.5 et concernent les réactions entre les complexes di-nitraté et tri-nitraté et les complexes mono-nitraté et non nitraté. Il apparaît qu’une augmentation de la température entraîne une forte accélération des vitesses d’échange des ligands nitrates.

Il est à noter que la réaction d’hydrolyse tri-nitraté vers di-nitraté est la plus rapide en raison de la stabilité apportée lors du départ du groupement nitrate pour former le complexe trans. Cela est aussi dû au fait que les conditions expérimentales de l’expérience favorisent la formation des complexes mono- et di-nitrates. En effet, la concentration en HNO₃ n’est que de 0,95 N, acidité à laquelle les complexes tri-nitrates sont minoritaires.

TABLEAU 1.5 – Cinétique de nitration et d’hydrolyse des complexes de ruthénium nitrosyle - Influence de la température. Avec $[\text{HNO}_3] = 0,95 \text{ N}$. [59] Avec N : non-nitraté, M : mono-nitraté, D : di-nitraté et T : tri-nitraté.

Température	Constante de vitesse $k \times 10^3 \text{ min}^{-1}$			
	k_{NM}	k_{MN}	k_{DT}	k_{TD}
10 °C			1,0	6,5
20 °C	2,5	4,1	2,4	25,0
30 °C	8,5	12,0	5,8	68,0

1.4.2.2.c Stabilité thermodynamique

Bien que les différentes étapes d’hydrolyse soient connues, la vitesse à laquelle le ruthénium nitrosyle nitrate se stabilise reste un point de discorde au sein de la littérature, les durées allant d’une minute à plusieurs mois. [57, 58, 63-68]

Il semble cependant que la température permette d’accélérer ce phénomène. L’équilibre étant atteint en environ 130 heures contre quelques mois pour Nikol’skij. [68] Pour obtenir cette valeur, il a réalisé l’hydrolyse dans un bain-marie bouillant en relevant la valeur de pH à intervalles réguliers. La réaction étant finie une fois que le pH atteint un palier.

L’augmentation de la température permet donc d’obtenir des espèces stables thermodynamiquement plus facilement. Cela est cohérent par rapport aux résultats de la section précédente qui montraient qu’une augmentation de 20 °C augmentait déjà grandement la vitesse des réactions. Néanmoins, il n’est pas garanti que la répartition des espèces formées à haute température soit la même que celle à température ambiante.

1.4.2.3 Les complexes de ruthénium en milieu aqueux

Sous forme solide, le nitrate de ruthénium nitrosyle est tri-nitraté. Lors de la dissolution de celui-ci dans l’eau, le complexe perd deux ligands nitrates, au profit de deux ligands H_2O , ainsi qu’un proton :



Les complexes formés vont se répartir en deux fractions : l’une monomérique et l’autre polymérique. Il n’existe par ailleurs aucune différence structurale entre les deux fractions. La proportion de l’un ou de l’autre est fonction du pH de la solution comme le montrent les travaux de Kitayevitch représentés figure (1.12). [69] Il est intéressant de noter qu’une variation de la température n’affecte pas le ratio entre ces deux fractions.

Cependant, il est intéressant de se demander comment cette proportion évoluerait en présence d’une concentration plus importante de ruthénium.

Cette étude a été réalisée à de faible concentration en ruthénium (0,1M). Dans ce travail, les concentrations à atteindre seront beaucoup plus importantes. Hors, il est possible que ce ratio soit différent à forte concentration : la partie polymérique pourrait notamment être plus importante. Ce phénomène devra donc être observé, une augmentation trop importante du pourcentage de la fraction polymérisée risquant par exemple d’avoir un impact sur la masse volumique ou la viscosité pouvant complexifier l’analyse des solutions.

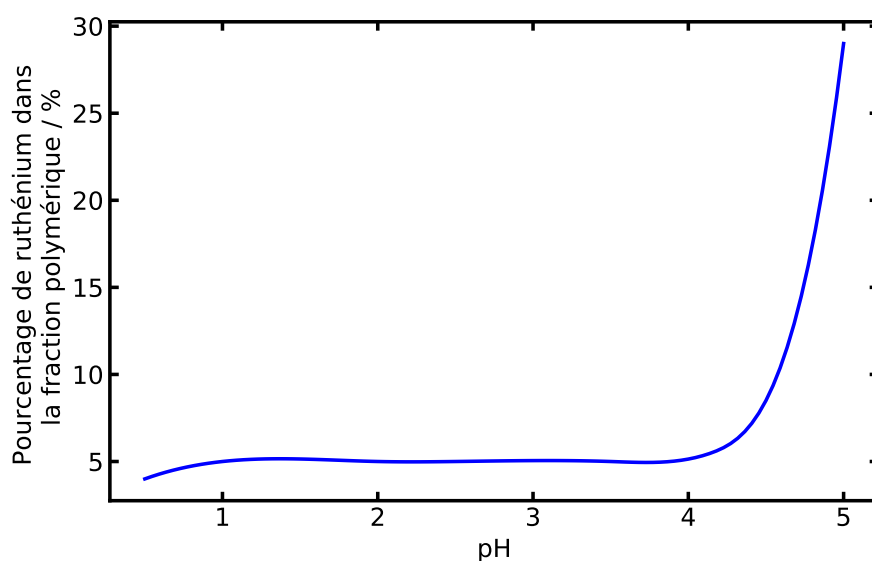


FIGURE 1.12 – Éluion quantitative du nitrate de ruthénium nitrosyle dans la fraction polymérique en fonction du pH.[69]

1.4.3 Conclusion

Cette étude de la littérature a permis d'identifier le temps nécessaire pour l'obtention de solutions stables thermodynamiquement. Il a en effet été démontré que ce temps, qui oscille entre quelques heures et quelques mois selon les auteurs à température ambiante, peut être réduit de façon importante en chauffant la solution. Lors des acquisitions des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle, les solutions devront donc être préalablement chauffées pendant plusieurs jours dans des récipients scellés pour éviter les pertes d'eau et donc une augmentation non désirée de la concentration.

Ce travail a également permis de voir qu'une partie de la solution polymérise. Il sera ainsi important de bien vérifier la solubilité de l'électrolyte en raison des concentrations bien plus importantes qui seront atteintes lors de l'acquisition de données binaires. La présence de cristaux impliquera l'utilisation d'alternatives comme le recours à des solutions ternaires (avec l'ajout d'acide nitrique à la solution binaire) ou, dans le cas où cela ne fonctionnerait pas, le recours à des analogues ou des méthodes de calcul basées sur les points obtenus dans les solutions non saturées.

Cette étude a également mis en exergue le fait qu'aucune étude à notre connaissance n'a été faite à partir de solutions fortement concentrées en ruthénium (de plusieurs grammes par litre). Des données comme la limite de solubilité sont donc inconnues. De plus, des comportements différents pourraient être observés à cause de l'influence de la concentration en ruthénium. Bien que la spéciation n'ait pas d'impact sur les paramètres recherchés, la présence de précipité compliquerait leurs acquisitions.

Ainsi, en connaissant l'impact des différents paramètres sur la spéciation du nitrate de ruthénium nitrosyle, il sera plus facile de voir sur lequel il sera préférable d'agir afin de contourner l'apparition de précipités ou d'un nombre trop important de ramifications entre complexes.

1.5 La chimie du zirconium pour l'acquisition de données binaires

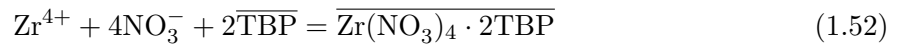
1.5.1 Généralités

Le zirconium, élément chimique n°40, a été découvert par Martin Heinrich Klaproth en 1789 sous forme d'oxyde. Il possède 4 isotopes stables. Parmi les isotopes radioactifs, seuls deux possèdent des demi-vies supérieures à 1 an : le ^{96}Zr et le ^{93}Zr (respectivement $2,0 \times 10^{19}$ et $1,5 \times 10^6$ ans).

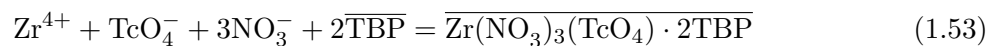
Ce métal de transition appartenant au bloc d a été choisi comme matériau de fabrication des barres de combustibles pour ses propriétés chimiques intéressantes en matière de résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche de passivation. Afin d'obtenir des propriétés encore meilleures que celles du métal pur, un alliage a été créé pour répondre aux problématiques du nucléaire : le zircaloy. Il s'agit d'un alliage de différents métaux dont l'étain, le fer, le chrome ou encore le nickel qui devra résister aux températures présentes dans le cœur du réacteur.

Cependant, au moment de vouloir retraiter le combustible usagé, le zirconium va devenir problématique (voir figure 1.13). Tout d'abord, dans les étapes de traitements mécaniques, de dissolution et de cycles d'extractions, le zirconium va former des dépôts en s'associant à d'autres éléments comme le molybdène imposant aux industriels de laver régulièrement les équipements impactés. Cela est d'autant plus problématique que d'autres éléments peuvent se retrouver piégés dans ces dépôts notamment le plutonium posant alors un problème de criticité si celui-ci devait se retrouver en trop grande quantité dans ces dépôts.

Le zirconium est extrait par le TBP en présence d'acide nitrique selon l'équation suivante :



Il faut ainsi diminuer l'acidité de la solution pour dés-extraire le zirconium en recherchant néanmoins un optimum pour ne pas trop dés-extraire l'uranium et le plutonium. Une étape de lavage à 2 M nitrique a été retenue dans le procédé PUREX. En choisissant cette méthode pour dés-extraire le zirconium, une étape supplémentaire est nécessaire au procédé pour obtenir l'uranium et le plutonium. En effet, une autre problématique du zirconium est sa tendance à être co-extraire avec le technétium. La réaction mise en jeu est la suivante :



À cause de cette réaction, une étape supplémentaire de lavage du technétium doit suivre le lavage du zirconium (dés-extraire en même temps que les autres produits de fission) pour empêcher le zirconium d'extraire le technétium.

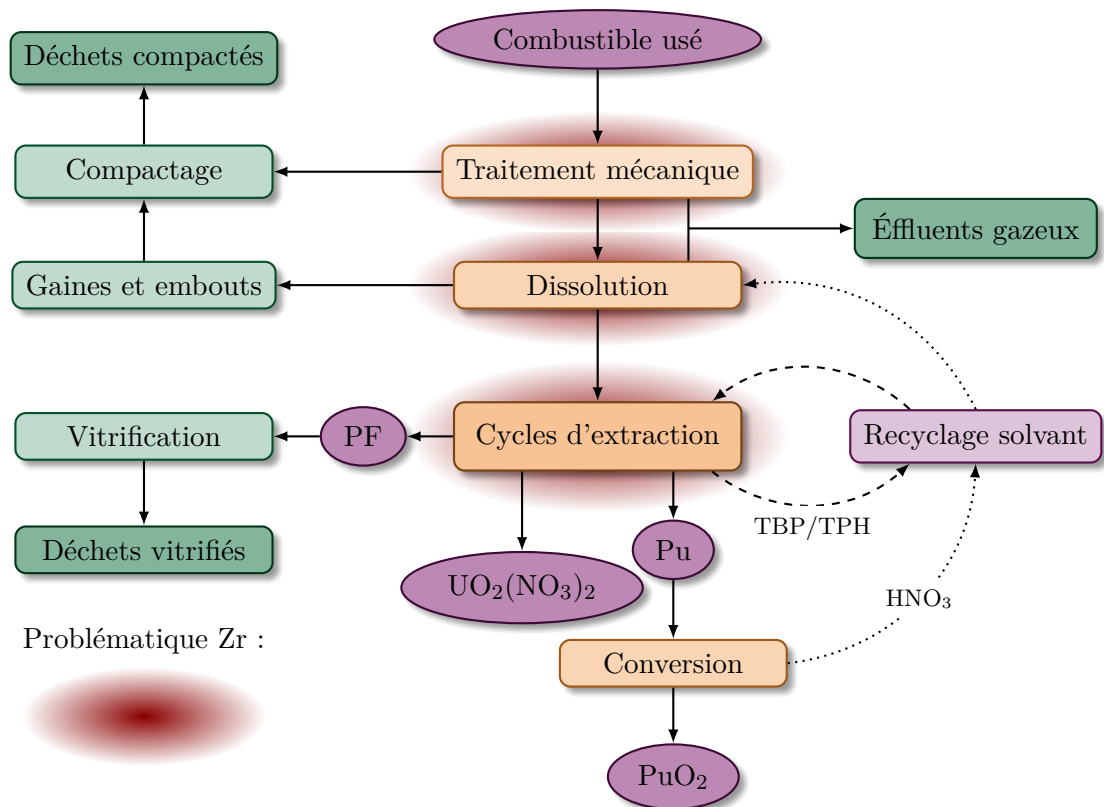


FIGURE 1.13 – Schéma simplifié du procédé PUREX avec mise en évidence des étapes où le zirconium pose problème.

1.5.2 Formation et stabilité des complexes de zirconium

1.5.2.1 Le zirconium : une chimie complexe

La chimie du zirconium, bien que beaucoup étudiée ces 60 dernières années, n'est que partiellement comprise à cause de sa complexité. De nombreux outils ont été utilisés pour mieux comprendre cette chimie : spectroscopie Raman, RMN, SAXS, XAS, EXAFS...

Les raisons de la complexité de la chimie du zirconium sont multiples. La première raison est liée au cation Zr^{4+} qui est l'espèce formée en milieu aqueux. Ce cation favorise les structures à 8 coordinations (parfois 7) qui seront en général des groupements de petites tailles et plus particulièrement des ligands hydroxy ou de l'eau. Ainsi, pour le cation $Zr(IV)$, la coordination la plus observée est le dodécaèdre comme pour $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]$ ou $Zr(NO_3)_4$ (le ligand bidentate NO_3^- est petit). Cependant lors de l'hydrolyse, les molécules d'eau liées au zirconium vont subir une déprotonation spontanée et devenir un groupe hydroxyde suivant la formule :



En milieu aqueux, la présence de l'ion zirconyle (ZrO^{2-}) est remise en question dans différents travaux.[70, 71]

La seconde raison est la possibilité de formation de complexes polynucléaires. Le nombre exact de complexes formés n'est pas parfaitement connu en fonction des milieux et des contre-cations utilisés. L'existence de complexes polynucléaires a été démontrée grâce à l'étude de l'espèce $ZrOX_2 \cdot 8 H_2O$ (avec X un chlore ou un brome). En effet, par l'utilisation de la diffraction par rayon X, il a été possible de mettre en évidence le cation $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. Une autre étude de Singhal et coll. a montré l'existence d'un composé octamérique : $[Zr_8(OH)_{20}(H_2O)_{24}Cl_{12}]$. [72] Ce composé a été mis à jour grâce à des mesures SAXS.

Enfin, une dernière cause de la complexité de la chimie du zirconium est sa tendance à se polymériser formant ainsi des colloïdes et des oligomères. Cela est le cas des solutions en milieu non complexant quelle que soit la concentration. La polymérisation augmente rapidement pour des solutions où l'acidité est inférieure à 0,5 M.

Si le zirconium est sous forme Zr^{4+} en milieu aqueux, il ne reste sous cette forme qu'à des concentrations inférieures à 10^{-4} M.[48] Au-delà, des cations polynucléaires, dont le plus courant est un tétramère, commencent à se former. La structure unitaire la plus observée est $[Zr(OH)_2]^{2+}$ qui se lie à d'autres atomes de zirconium via 2 ponts hydroxy. Chaque atome de zirconium étant lié à 2 autres atomes par ces ponts.

Les espèces présentes dans ces solutions vont dépendre de la concentration en zirconium, du pH de la solution ainsi que de l'anion présent. En fonction de ces paramètres, la taille ou le degré d'oxydation pourront varier. Plus de détails sur la spéciation seront donnés par la suite.

Il existe 2 formes de sels communément étudiées qui sont ZrX_4 et $Zr(OH)_2X_2$ avec X un anion monovalent. Les milieux testés sont les milieux chlorhydriques, nitrates, perchloriques et sulfates. Cette étude portera principalement sur les milieux nitrate, celui présent dans le cycle nucléaire. Cependant, à cause du peu de données disponibles pour ce milieu, le milieu chlorure sera utilisé pour avoir une idée globale de la chimie du zirconium. Il s'agit, en effet, du milieu le plus étudié et donc celui dont la chimie est la mieux comprise.

1.5.2.2 Complexes de zirconium hydrolysés

En raison de la nature complexe de la chimie du zirconium dans l'eau, beaucoup de sujets sont toujours soumis à controverse. Que ce soit la spéciation des espèces présentes en solution ou le calcul des constantes de stabilité, de nombreuses différences sont observées dans la littérature.[73-77] En 2002, Curti et coll.[78] avaient calculé la solubilité du zirconium en fonction du pH en se

basant sur les constantes d'hydrolyse obtenues par différents chercheurs.[79-85]

Plus récemment, de nouvelles recherches ont été menées afin de mesurer ces constantes de stabilité.[86] Les résultats obtenus montrent que la spéciation du zirconium hydrolysé varie selon le pH de la solution. Ainsi, à très forte acidité, les complexes majoritaires sont des espèces polynucléaires. Ensuite, à plus faible acidité, la formation d'espèces mononucléaires devient dominante. En milieu plus basique, des ions zirconates seront formés. Ces variations de spéciation vont avoir une influence sur la solubilité du zirconium qui sera donc différente en fonction de l'acidité du milieu. Ces différences ont été divisées en 4 régions par Ekberg et coll. et sont présentées dans la figure 1.14.[86] La solubilité minimale est atteinte pour des pH allant de 3 à 12,5 avec une valeur autour de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ où un équilibre s'établit entre les formes solide et liquide de $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ tel que :



Lorsque l'acidité augmente (région 2, figure 1.14), la solubilité augmente grâce à la formation d'espèces mononucléaires tels que Zr^{4+} , $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ et $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$. Si l'acidité augmente encore, la solubilité continue d'augmenter mais avec un facteur moins important (le facteur est d'environ 1,9 par unité de pH contre 2,6 pour la région précédente). Cela est dû à la formation de nouvelles espèces polynucléaires comme $(\text{Zr}_3(\text{OH})_4)^{8+}$ et $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$. Enfin, dans la quatrième région, l'augmentation du pH s'accompagne d'une augmentation de la solubilité avec la formation d'ions zirconates tel que :

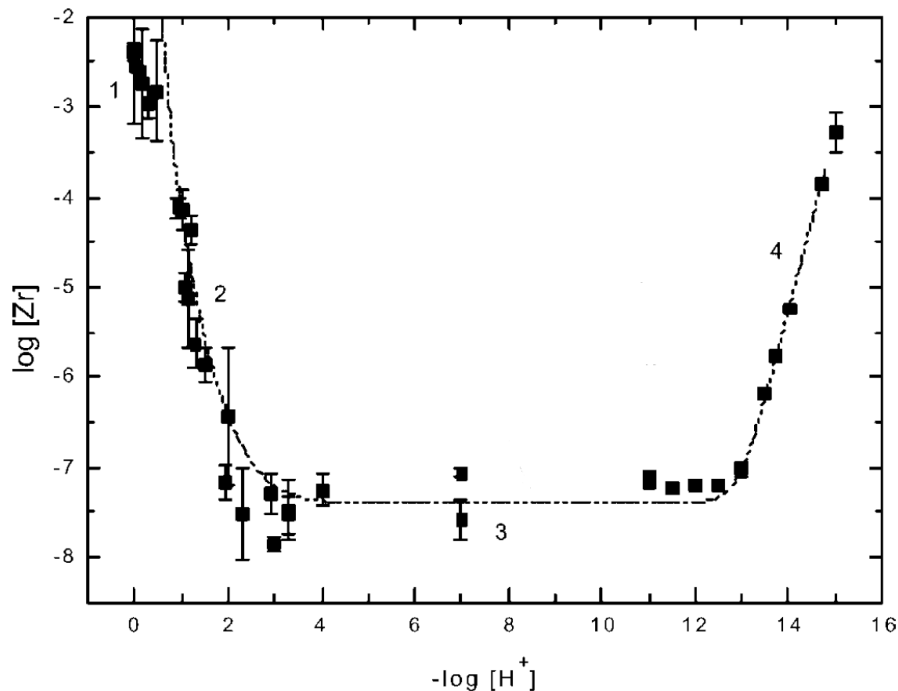
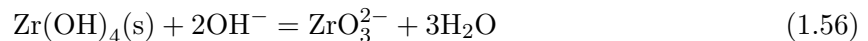


FIGURE 1.14 – Solubilité du zirconium en fonction du pH à force ionique 1 M [(Na,H) (ClO_4 ,OH)] à 25°C provenant d'Ekberg et coll.[86] La courbe est divisée en quatre parties avec 1 : Fortement acide, 2 : Acide, 3 : Solubilité constante et 4 : Basique

Cette étude d'Ekberg et coll. présente également la spéciation du zirconium en fonction du pH à différentes concentrations en zirconium.[86] Ainsi, si les espèces présentes à faible concentration ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) sont toutes mononucléaires, à plus forte concentration ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), les

complexes polynucléaires deviennent majoritaires. Une représentation de la composition d'une solution de zirconium en fonction du pH est donnée en figure 1.15.

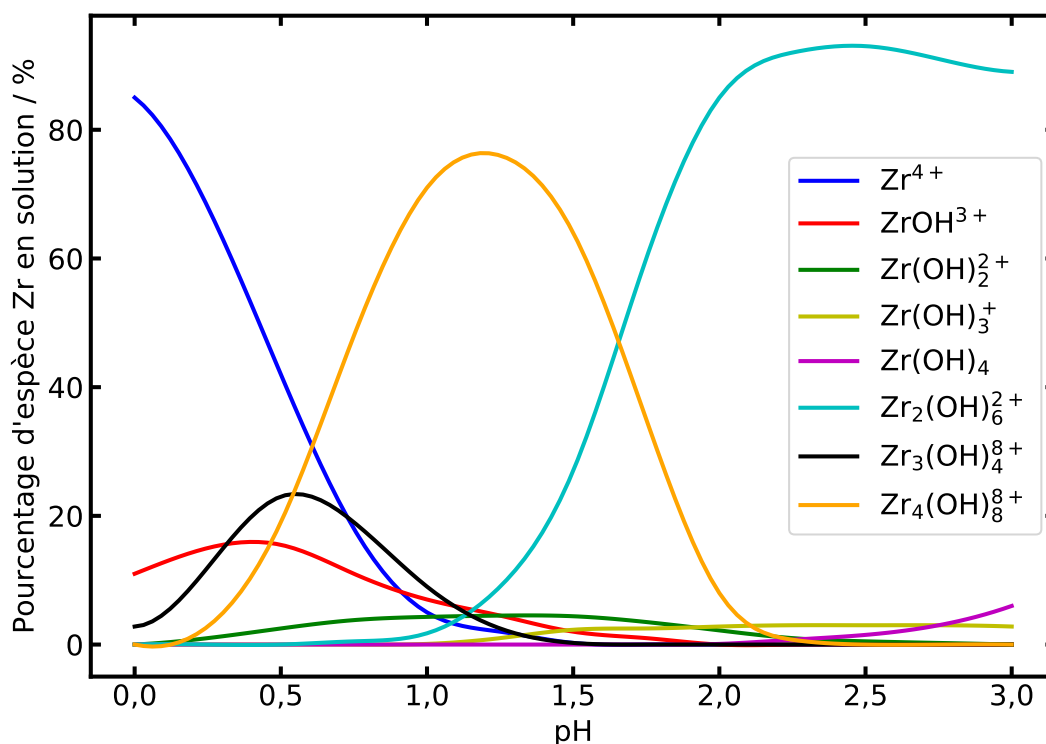


FIGURE 1.15 – Composition d'une solution hydrolysée de zirconium à 25°C dans 1M (Na,H)ClO₄ pour une concentration totale en zirconium de 10⁻³ mol L⁻¹. [86]

Quelques années plus tard, en combinant les techniques ESI-MS et XAFS, Walther et coll. ont proposé une nouvelle répartition des complexes de zirconium après avoir observé de nouveaux complexes polynucléaires (figure 1.16). [87] Cependant, tous les complexes de l'étude n'ont pas été observés directement mais proviennent d'identifications issues des spectres EXAFS.

Des espèces similaires sont observables en milieu nitrique. Southon et coll. ont mis au point une méthode pour créer un sol de la forme $[Zr(OH)_2]_n$ à partir d'acide nitrique et de carbonate de zirconium(IV) en deux étapes. [88] La première étape consiste à mélanger le carbonate de zirconium avec l'acide nitrique pour obtenir une solution de $Zr(OH)_2(NO_3)_2$ et la seconde à ajouter lentement du carbonate de zirconium préalablement mélangé à de l'eau, obtenant ainsi une suspension, à la solution obtenue lors de la première étape. Lors de l'analyse de la solution de zirconyl nitrate, il est apparu qu'une espèce proche du tétramère $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$ était prédominante. Cependant, ces affirmations sont basées sur des similitudes comme l'analyse de spectres Raman et aucune étude n'a été menée pour confirmer cette hypothèse.

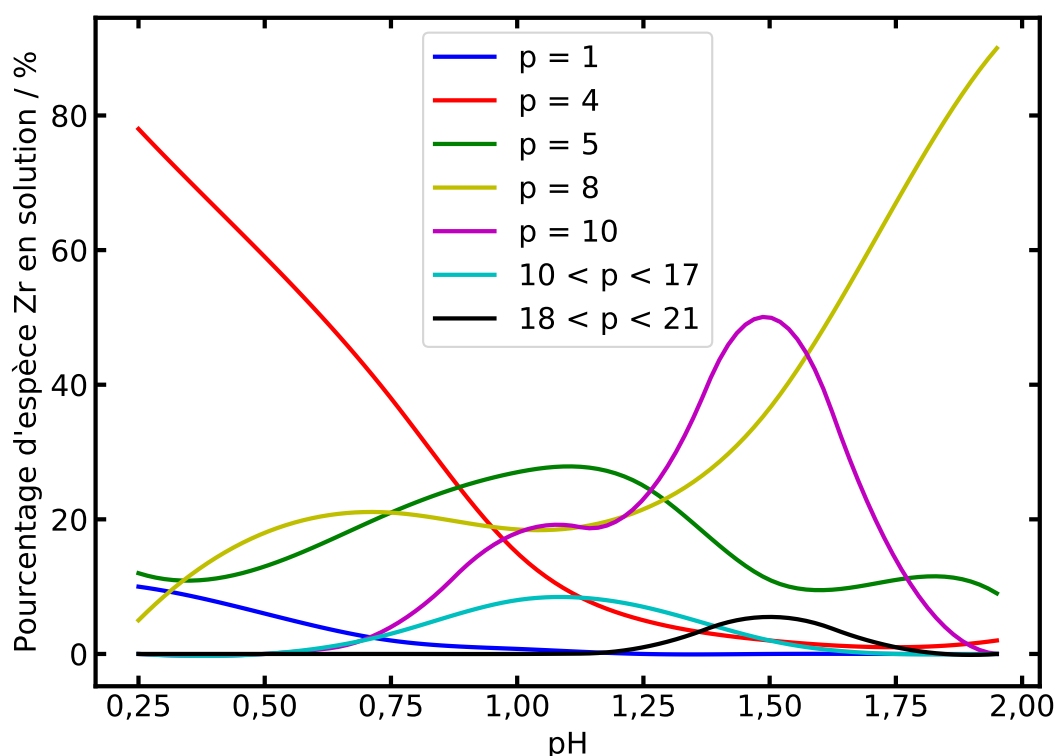


FIGURE 1.16 – Composition d’une solution hydrolysée de zirconium de concentration $[Zr] = 10$ mM selon Walther et coll.[87]

1.5.2.3 Hydrolyse du zirconium en milieu nitrique

Lors des procédés d’extraction des combustibles irradiés, le Zr est principalement présent sous forme de complexes nitrates non polymérisés. Les formes dans lesquelles il peut être trouvé en solution dépendent de plusieurs paramètres comme les concentrations en zirconium, en acide nitrique et en ion nitrate.[48] Si les formes nitrates sont prédominantes à forte acidité, une baisse de l’acidité implique une augmentation des concentrations des complexes hydrolysés jusqu’à apparition de polymères. Un exemple de répartition possible des complexes de zirconium en milieu nitrique en fonction de la concentration en acide a été proposé par Lister et est présenté dans le tableau 1.6.[89]

Par comparaison avec l’ion chlorure, l’ion nitrate permet une meilleure complexation du zirconium qui est probablement dû à la formation de ponts oxyamines entre les atomes de zirconium.[90] Le composé $Zr(NO_3)_4$ est un solide cristallin, covalent et hygroscopique qui est obtenu par réaction du chlorure de zirconium ($ZrCl_4$) dans le N_2O_5 à $30^\circ C$ [91] et dont l’équation est la suivante :



Dans l’eau, ce composé réagit pour donner un complexe hydraté de forme $[Zr(NO_3)_4] \cdot 5H_2O$. Divers composés ont également été étudiés comme $[(ZrO(NO_3)_2(H_2O)_2)]$, $[Zr(NO_3)_4(H_2O)_4]$ ou $[Zr_2O_3(NO_3)_2(H_2O)_3]$ pour lesquels les modes de liaison des ligands nitrate ne sont pas toujours connus entre mono et bidentate.

TABLEAU 1.6 – Relation entre les formes de zirconium en solution en fonction de la concentration en acide nitrique selon Lister.[89]

Forme de Zr trouvée	[HNO ₃] (M)
Zr(OH) ₄ (colloïde)	< 0,3
↓	↓
Formes polymérisées	0,3 à 3
↓	↓
Zr ₂ O ₃ ²⁺	> 1
↓	↙ ↘
Zr(OH) ₂ (NO ₃) ⁺	> 1
↙ ↘	> 4
Zr(OH) ₂ (NO ₃) ₂ Zr(NO ₃) ₂ ²⁺	↓
↓	> 3
Zr(OH) ₂ (NO ₃) ₄ ²⁻	

1.5.2.4 Hydrolyse du zirconium en milieu aqueux

Le zirconium en milieu aqueux a tendance à s'hydrolyser rapidement. Ainsi l'ion Zr⁴⁺ n'est stable qu'en milieu fortement acide (pH_c < 0) et les complexes mononucléaires ne seront majoritaires qu'à de faibles concentrations ([Zr] < 10⁻⁵ M). Si la concentration en zirconium ou le pH de la solution augmente, l'ion solvaté Zr⁴⁺ va s'hydrolyser, d'abord en [Zr(OH)]³⁺.7H₂O puis en [Zr(OH)₂]²⁺.6H₂O. Ce complexe va ensuite former le tétramère cyclique : [Zr₄(OH)₈]⁸⁺.16H₂O. Ce complexe lie chaque atome de zirconium à un autre par 2 ponts hydroxy.

Pendant longtemps, le seul complexe de zirconium identifié de façon certaine a été le tétramère suivant : [Zr₄(OH)₈]⁸⁺.xH₂O. Plus récemment, des études ont montré l'existence d'oligomères plus volumineux dont certains ont été identifiés comme l'octamère [Zr₈(OH)₂₀(H₂O)₂₄Cl₁₂] en milieu chlorure.[72] Des espèces allant jusqu'à 20 atomes de zirconium ont également été observées à pH très élevé.[87]

Ainsi l'ensemble des complexes possibles peut être écrit tel que :



Avec :

- $1 \leq p \leq 20$
- $0 \leq y \leq 4p$

En fonction du pH, de la concentration en zirconium et des anions présents, des polymères peuvent se former à partir des complexes de zirconium, notamment [Zr₄(OH)₈]⁸⁺.xH₂O. Chacun de ces complexes serait rattaché aux autres par des liaisons hydroxy donnant une structure en feuille.[88, 92] Cette polymérisation en feuille est d'ailleurs en accord avec les nombres de coordination Zr-Zr trouvés par Takasaki pour qui la coordination était de 4 au maximum.[93] Cependant, à plus forte acidité, le nombre de coordination Zr-Zr diminuant, les polymères formés sont davantage de forme trimérique. Ceci est en accord avec les recherches d'Ogawa.[94]

1.5.2.5 Stabilité thermodynamique des complexes de zirconium

Il y a peu de recherches qui ont été menées pour déterminer en combien de temps une solution de zirconium se stabilise. Sasaki et coll. ont estimé ce temps entre 3 et 6 mois à température ambiante.[95] Pour certains complexes comme $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$, des équilibres de 8 à 10 mois ont été mesurés à une température de 20 °C.[96]

1.5.3 Conclusion

Comme peu de données ont été obtenues pour le nitrate de zirconium, il est difficile d'estimer quel sera le comportement de celui-ci lors de la préparation de solutions binaires concentrées. En considérant le comportement des autres complexes de zirconium, il faut s'attendre à des réactions d'hydrolyse et à une polymérisation partielle des complexes formés. De plus, toutes les recherches menées ont été réalisées à de faibles concentrations en zirconium et la solubilité du nitrate de zirconium n'est pas connue. Les mêmes précautions que pour le ruthénium sont ainsi requises en s'assurant que l'équilibre thermodynamique soit atteint et en vérifiant que le produit soit entièrement solubilisé.

Pour l'acquisition des données binaires, une solubilité limitée du zirconium dans l'eau impliquera le recours à un mélange ternaire (ajout d'acide nitrique) pour atteindre des solubilités plus importantes ou l'utilisation d'analogues si l'ajout d'acide ne suffit pas à obtenir des activités d'eau suffisamment basses. Les résultats qui auront été préalablement obtenus pour le ruthénium pourront alors servir à mieux anticiper les éventuelles difficultés.

Chapitre 2

Détermination du coefficient d'activité du nitrate de ruthénium nitrosyle : développement de nouvelles méthodologies pour l'acquisition de données binaires à partir de mélanges ternaires n'obéissant pas à la règle de Zdanovskii

2.1 Introduction

Comme expliqué dans la bibliographie du chapitre 1, le ruthénium est un élément posant de nombreux problèmes lors de son retraitement. Lors des cycles d'extraction, il va notamment venir contaminer les flux d'uranium et de plutonium et nécessiter la réalisation de cycles de purification supplémentaire. Dans les modèles servant à simuler ces cycles d'extraction, le coefficient d'activité du nitrate de ruthénium nitrosyle, le composé majoritairement présent dans les différentes étapes du procédé PUREX, est négligé.

Dans le but de pallier cette lacune, il est nécessaire de déterminer les données binaires de cet électrolyte sur la gamme d'activité d'eau rencontrée dans le procédé PUREX, soit une gamme d'activité d'eau allant de 1 (l'eau pure) à 0,750 (la solution la plus concentrée du procédé). La détermination des données binaires est nécessaire car le code de calcul modélisant le procédé PUREX utilise l'équation de Mikulin permettant d'estimer le coefficient d'activité d'un mélange lorsque les données binaires, l'activité d'eau et les concentrations sont connues pour chaque électrolyte (section 1.3.1.1). Il est alors nécessaire de connaître les données binaires à la même activité d'eau que le mélange. Ainsi même si la concentration en un électrolyte donné est faible, il sera nécessaire de connaître les données binaires pour toute la gamme d'activité d'eau rencontrée dans PUREX.

La détermination des données binaires nitrate de ruthénium nitrosyle permettrait ainsi de consolider le modèle thermodynamique permettant de simuler le comportement de cet élément dans le procédé PUREX et pourrait également aider à mieux comprendre la chimie de cet élec-

trolyte qui reste encore méconnue à l'heure actuelle.

2.2 Préparation des solutions nécessaires à l'acquisition

Lors d'un précédent essai d'acquisition des données binaires du ruthénium, il avait été observé que les solutions préparées continuaient d'évoluer au cours du temps.[20] Cela signifiait que les solutions n'avaient pas atteint la stabilité thermodynamique et que les valeurs obtenues étaient, par conséquent, erronées. Une autre complication pour cette acquisition était la difficulté à maintenir la concentration en ruthénium constante lors du chauffage, l'eau s'évaporant en quantité trop importante. Une nouvelle acquisition prenant en compte ces éléments était donc nécessaire.

En ce qui concerne la stabilité thermodynamique, il était important de connaître le temps nécessaire pour atteindre celui-ci. Une étude de Nikolskij avait déterminé une durée nécessaire d'environ 130 h en chauffant au bain marie en se basant sur l'absence de variation du pH de la solution après ce temps.[68] En effet, selon l'auteur, si le pH n'évolue plus, cela signifie que les réactions d'hydrolyse sont à l'équilibre. Il a donc été décidé de se baser sur ce temps pour réaliser ces nouvelles acquisitions. Ce temps a été validé en mesurant l'activité d'eau d'une solution sur plusieurs mois. Aucun changement significatif n'ayant eu lieu en deux mois, le temps proposé par Nikolskij a été validé et les solutions préparées devaient donc séjourner au minimum 5 jours dans une étuve à 85 °C pour atteindre la stabilité thermodynamique. Il faut cependant noter qu'en raison de la piètre étanchéité des capsules d'activité d'eau, il est déconseillé d'utiliser des solutions y ayant séjourné trop longtemps car une partie de l'eau s'évapore.

Le problème de l'évaporation a d'abord été résolu en réalisant ces solutions dans des réacteurs hermétiques appelées *bombes Paar*. Cependant une nouvelle difficulté est apparue lors de l'utilisation de ces réacteurs car il était impossible d'agiter la solution lors du chauffage de la solution. Cela était problématique car la quantité de poudre de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ en solution était telle que l'homogénéité avec l'eau ne se faisait pas. Avec cette méthode, il était obtenu, après chauffage, un mélange de deux phases dont l'une présentait des zones où le solide était encore sec. Il était donc primordial d'agiter la solution avant de commencer le chauffage d'autant plus que la viscosité de la solution augmentait au cours de la réaction.

Afin de pouvoir homogénéiser la solution, différentes méthodes d'agitation ont été testées. En premier lieu, une agitation magnétique qui avait l'avantage de permettre de rester en milieu fermé. Malheureusement, la viscosité élevée de certaines solutions rendait cette agitation impossible, le barreau aimanté restant piégé dans la solution de nitrate de ruthénium nitrosyle. En second lieu, une agitation mécanique qui, bien que ne permettant pas de rester dans un milieu parfaitement étanche, était suffisamment puissante pour agiter la solution à condition que le tube soit assez étroit pour que le ruthénium ne reste pas collé aux parois. Les réacteurs ont donc été remplacés par des tubes pour micro-ondes plus fins. Ces tubes peuvent être scellés lors du chauffage et sont suffisamment étroits pour permettre une bonne agitation. L'agitateur utilisé était une pale de mélangeur décanteur dont le principal atout est sa hauteur qui garantit un mélange de l'ensemble de la solution et pas seulement du fond.

Les tubes ne pouvant pas être scellés pendant l'agitation, le chauffage n'est pas activé lors de cette étape. La solution est laissée à agiter jusqu'à ce que le ruthénium soit entièrement dissous et que la solution soit liquide (plus de "bloc" de ruthénium). Ainsi, les solutions étaient agitées entre 1 et 4 heures environ selon la concentration et une vérification au microscope optique permettait de statuer sur la dissolution complète de la solution. Le fait de mélanger la solution à froid permet aussi de limiter les pertes d'eau liées à l'évaporation. Une fois le tube parfaitement agité, celui-ci pouvait être scellé et mis à l'étuve pour 5 jours.

De façon assez étonnante, la solubilité des solutions était meilleure à froid en début de réac-

tion qu'au bout des 5 jours de chauffe où certaines solutions concentrées en nitrate de ruthénium nitrosyle présentait des cristaux. De la même manière, la viscosité augmente lorsque la solution tend vers la stabilité. Une hypothèse pour expliquer ce comportement est que l'hydrolyse du complexe de ruthénium permet à celui-ci de former des liaisons hydrogène avec un autre complexe hydrolysé.

2.3 Solubilité du nitrate de ruthénium nitrosyle

Assez rapidement, il est apparu qu'une partie des solutions préparées ne convenaient pas à ce qui était attendu pour réaliser une acquisition de données binaires. En effet, pour les solutions présentant des cristaux, l'activité d'eau obtenue ne pouvait pas être directement liée à la concentration et à la masse volumique. La concentration étant calculée à partir des masses de produits introduits initialement en solution, elle ne correspond donc pas à celle d'une solution contenant des cristaux. De plus, le densimètre permettant de mesurer la masse volumique n'est calibré que pour des solutions liquides.

À partir de là, une des solutions envisagées a été de séparer la partie liquide de la partie solide à l'aide d'un filtre ou d'une méthode de centrifugation. Aucune méthode n'a cependant permis de séparer les deux phases dans des proportions suffisantes. L'ultracentrifugation des solutions les moins concentrées permettait bien d'obtenir une phase plus liquide en surface mais celle-ci restait trop visqueuse pour être facilement filtrée. Au mieux, seules trois ou quatre gouttes de solutions ont été obtenues, ce qui ne permettait pas de mesurer la masse volumique de la solution.

En raison de la petitesse des cristaux, il était nécessaire de recourir à des filtres extrêmement fins ($0,45\ \mu\text{m}$) afin de n'obtenir que la partie dissoute. Il était cependant impossible de concilier l'utilisation d'un filtre aux pores suffisamment petits avec la forte viscosité de la solution.

La présence de cristaux a été observée pour des solutions de concentrations supérieures à $125\ \text{g L}^{-1}$ (un exemple est donné figure 2.1. Sur cette figure les cristaux apparaissent dans une nuance de jaune plus clair que la partie dissoute. Les points blancs sont des bulles d'air piégées dans la solution). Cela signifie que les données binaires ne peuvent être acquises que pour des concentrations inférieures à cette valeur si seule la méthode classique est considérée. L'activité d'eau de ces solutions est alors supérieure à 0,97 ce qui est bien loin des 0,75 attendu. Une autre méthode permettant d'acquérir les données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle devait donc être envisagée.

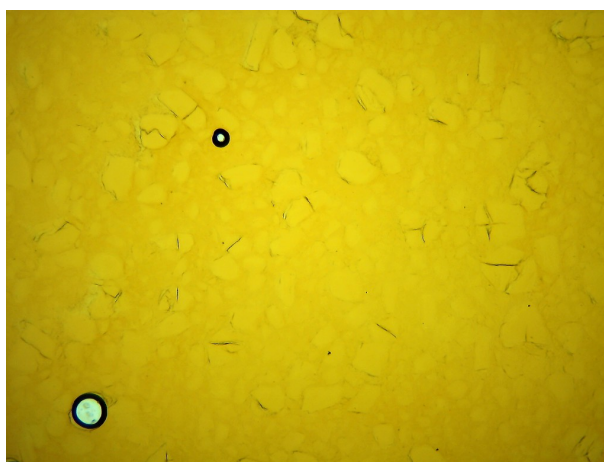


FIGURE 2.1 – Vue au microscope optique d'une solution de nitrate de ruthénium nitrosyle ($m = 3,16\ \text{mol kg}^{-1}$) entre deux plaques de verre. Grossissement $\times 100$.

De la même façon que pour l'augmentation de la viscosité, il est probable que passée la limite de solubilisation, les complexes de ruthénium se lient entre eux (via des ponts oxygénés par exemple). Ces liaisons apparaissent probablement après les réactions d'hydrolyse, ce qui expliquerait pourquoi les cristaux ne sont pas observés avant l'étape de chauffage. Ce changement de viscosité est cohérent avec le changement d'apparence qui avait été relevé après plusieurs mois lors de la première acquisition.

Une tentative de caractérisation de ces cristaux a été faite par DRX mais ces derniers ne sont pas avérés suffisamment cristallisés pour pouvoir être analysés par cette méthode.

2.4 Recherche d'alternatives pour l'acquisition des données binaires

En raison de la présence de cristaux dans les solutions binaires de ruthénium les plus concentrées, d'autres moyens devaient être mis en œuvre pour atteindre des valeurs d'activités d'eau plus faibles.

2.4.1 Recours à des mélanges ternaires

La première méthode envisagée lorsque la méthode classique d'acquisition ne suffit pas est le recours à un mélange ternaire avec l'ajout d'un électrolyte permettant d'améliorer la dissolution de l'électrolyte. Dans le cas présent, l'électrolyte choisi est l'acide nitrique car il est déjà connu que le ruthénium est soluble dans l'acide nitrique et que cela permet de rester en milieu nitrate. Normalement, lorsque cette méthode est utilisée, la concentration de l'électrolyte ajouté est la plus petite possible de telle sorte que la contribution de l'acide soit la plus négligeable possible. Cependant, il a fallu atteindre des valeurs de 1 mol kg^{-1} d'acide nitrique dans le mélange pour avoir une dissolution complète du ruthénium aux concentrations nécessaires pour réaliser l'acquisition. L'inconvénient d'être à une telle concentration est que la baisse d'activité d'eau observée pour des solutions de ruthénium faiblement concentrées est majoritairement due à la présence de l'acide. En effet, à cette concentration d'acide nitrique, l'activité d'eau de la solution binaire est de 0,960. Il faudra donc que les mélanges préparés ne soient pas trop proches de cette activité d'eau car la variation de l'activité d'eau due à la présence de nitrate de ruthénium nitrosyle pourrait alors être confondue avec l'erreur expérimentale. Lors de ce travail, la limite de solubilisation du nitrate de ruthénium nitrosyle n'a pas été atteinte malgré la préparation de solutions de plus 530 g L^{-1} .

Comme ce qui a été expliqué lors du chapitre précédent (1), cette méthode se base sur l'approche des solutions simples et l'équation ZSR dont le principal inconvénient est le risque que le mélange ne respecte pas la règle de Zdanovskii. La prise en compte d'un écart au comportement simple étant nécessaire lors de la détermination des données binaires via un mélange ternaire (calcul du paramètre b dans l'équation ZSR), il faudra donc rechercher la présence ou non d'interactions entre le sel de ruthénium et l'acide nitrique. Le fait que ce mélange n'ait jamais été étudié auparavant va amener une difficulté supplémentaire puisqu'il va falloir déterminer l'existence d'un écart ou non alors même que les données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle seront encore inconnues à ce stade.

Il existe cependant un avantage à réaliser ces mélanges et à rechercher les écarts au comportement simple : la détermination de ces derniers permettrait d'affiner les calculs de coefficients d'activité dans les mélanges contenant de l'acide nitrique en venant ajouter un terme correctif à l'équation de Mikulin.

2.4.2 Mesures pour des températures supérieures à la température ambiante

Une autre méthode envisagée pour réaliser l'acquisition des données du nitrate de ruthénium nitrosyle est de réaliser les mesures à des températures supérieures à la température ambiante pour éviter la présence de cristaux. En répétant l'acquisition à différentes températures et en reportant la variation des données en fonction de la température, il aurait alors été possible d'extrapoler un résultat à 25 °C en se basant sur les variations observées.

S'il semble que les solutions concentrées de nitrate de ruthénium nitrosyle ne présentent pas de cristaux à chaud (environ 80 °C), les appareils utilisés pour mesurer l'activité d'eau ou la masse volumique ne fonctionnent pas à cette température (limitation à 50 °C pour l'Aw-meter par exemple). Cette idée a donc été écartée. Il aurait également été difficile de maintenir la solution à la bonne température lors de la préparation de celle-ci pour les différentes analyses ou mesures.

2.4.3 Utilisation d'analogues

Une autre possibilité pour déterminer les données binaires est d'utiliser des analogues dont le comportement se rapprocherait de celui observé à faible concentration (puisque'il est possible de réaliser l'acquisition pour des solutions dont la concentration en ruthénium est inférieure à 125 g L⁻¹). Différents analogues pourront être choisis selon le paramètre étudié : activité d'eau, coefficient d'activité... La difficulté ici est que les électrolytes qui sont comparés au nitrate de ruthénium nitrosyle sont choisis de façon arbitraire. En effet, il est difficile de prévoir si tel ou tel sel aura un comportement proche ou non (d'autant plus que peu de sels présentant une fonction nitrosyle ont été étudiés).

Il existe également une méthode basée sur l'étude de nombreux électrolytes qui permet de déterminer le coefficient d'activité à partir d'un seul point expérimental : la méthode dite de Kusik-Meissner-Tester (KMT) présentée dans le chapitre 1. Cette méthode peut être utilisée pour extrapoler le coefficient d'activité à partir des points expérimentaux bien que son principal défaut soit d'être moins précise à faible concentration. C'est pourquoi l'utilisation de cette méthode à partir des points connus avec les mélanges binaires n'est pas possible

2.4.4 Conclusion : choix des alternatives retenues

Pour résumer, les avantages et les inconvénients de chaque méthode sont regroupés dans le tableau 2.1.

La première méthode sera celle privilégiée car elle permet une détermination directe des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle malgré l'importante concentration d'acide nitrique nécessaire pour conserver une solution sans cristaux. L'utilisation d'un analogue, alors même que le domaine connu est limité, est plus risquée dans le cas où l'électrolyte étudié ne suivrait pas un comportement classique. Cependant, la méthode KMT pourra être utilisée afin de s'assurer que les résultats obtenus par l'intermédiaire de mélanges ternaires correspondent à un comportement déjà observé dans la littérature pour d'autres électrolytes. Dans ce cas, les analogues pourront permettre de réaliser de bonnes extrapolations.

TABLEAU 2.1 – Résumé des différentes conclusions pour chaque alternative considérée.

Alternatives	Description
Mélanges ternaires	Permet une mesure directe des paramètres mais demande de vérifier si le mélange suit la règle de Zdanovskii : plus de solutions nécessaires
Mesure hautes températures	Permet de conserver des solutions binaires mais demande un appareillage spécial coûteux et la préparation de plusieurs lots de solutions. De plus, rien indique que l'activité est la même à haute température
Analogues	Ne permet pas de réaliser une acquisition directe et est très dépendante des choix faits. Peut permettre de réaliser une extrapolation si une partie des données est connue

2.5 Acquisition des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle

Afin d'acquérir les données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle pour des concentrations supérieures à la limite de solubilisation dans l'eau (125 g L^{-1}), il a été choisi de recourir à l'utilisation de mélange ternaire. Ainsi, les données binaires seront acquises via des solutions binaires avant cette limite puis par des mélanges ternaires. Du fait de la nécessité d'ajouter de l'acide nitrique dans les solutions aqueuses de nitrate de ruthénium nitrosyle, des étapes supplémentaires vont être nécessaires pour pouvoir acquérir les données binaires de cet électrolyte par rapport au protocole décrit dans la bibliographie. Plus précisément, il est nécessaire de s'assurer que le mélange entre le nitrate de ruthénium nitrosyle, l'acide nitrique et l'eau est simple. C'est à dire, qu'il n'existe aucune interaction supplémentaire par rapport aux solutions binaires de nitrate de ruthénium nitrosyle ou d'acide nitrique. En fonction de ce résultat, la méthodologie pourrait devenir beaucoup plus complexe. En effet, en cas d'écart au comportement simple, la méthode décrite ne pourra pas être utilisée directement et cela d'autant plus que la concentration d'acide en solution est élevée. De plus certaines équations ne prennent pas en compte cet écart. Ainsi, les différents paramètres à acquérir sont :

- la masse volumique (mesurée),
- l'activité d'eau (mesurée),
- la molalité (mesurée),
- le coefficient osmotique (calculé),
- le coefficient d'activité (calculé).

Le recours à un mélange ternaire demande le calcul supplémentaire de :

- la molalité binaire en ruthénium des mélanges (qui est nécessaire à l'acquisition des deux coefficients précédents),
- la masse volumique binaire en ruthénium.

Schématiquement, ces paramètres vont être mesurés ou calculés à la suite tel que décrit dans la figure 2.2.

Huit solutions sont préparées à différentes concentrations : trois sont des solutions binaires et cinq sont des solutions ternaires où la molalité de l'acide nitrique est d'environ 1 mol kg^{-1} . Pour ces solutions, la contribution de l'acide à la baisse de l'activité d'eau est calculée. Si la concentration d'acide nitrique est trop importante devant celle de ruthénium, le risque est que

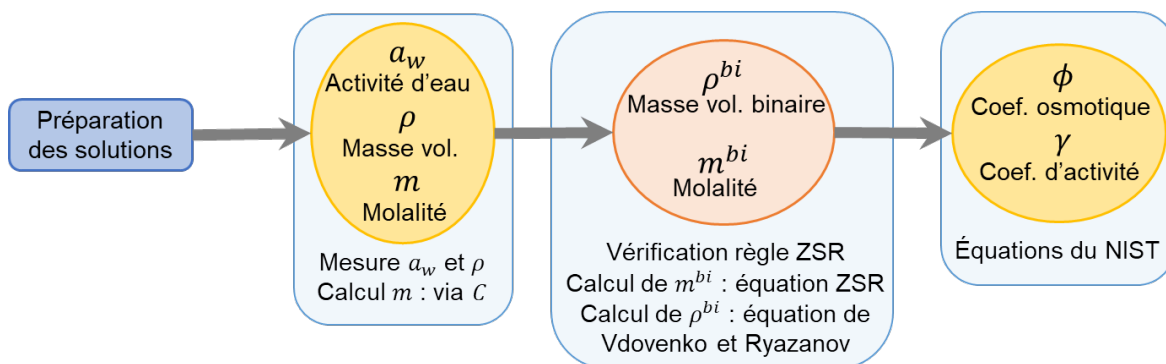


FIGURE 2.2 – Schéma pour l’acquisition des données binaires. Les principales actions sont données dans les encadrés bleus.

la variation d’activité d’eau ne soit liée qu’à la présence de l’acide (d’autant plus que l’activité d’eau diminue lentement avec l’ajout de ruthénium). Dans les solutions préparées, la molalité de l’acide nitrique est de $1,095 \text{ mol kg}^{-1}$ ce qui correspond à une solution de 0,960 en activité d’eau. Afin d’éviter que la variation liée au nitrate de ruthénium nitrosyle ne soit confondue avec l’erreur expérimentale, il a été fixé que l’activité d’eau de la solution la moins concentrée en ruthénium devait avoir une activité d’eau inférieure 0,912 (soit une différence supérieure à 5 % par rapport à 0,960). En réalité, la contribution de chaque électrolyte est plus difficile à calculer dans le cas où le mélange présenterait un écart à la simplicité car il y aurait alors une contribution provenant des interactions entre les deux électrolytes. C’est pourquoi, il est préférable de ne pas préparer des solutions ternaires de nitrate de ruthénium nitrosyle trop peu concentrées.

Pour les solutions ternaires, une fois celles-ci préparées, le but de la démarche est de calculer la molalité binaire en nitrate de ruthénium nitrosyle à la même activité d’eau que le mélange en se servant de l’équation de ZSR "inverse" afin d’obtenir le couple (a_w, m) pour toute la gamme d’activité d’eau étudiée. Une fois le couple connu, il sera alors possible de revenir au schéma usuel d’une acquisition binaire et de calculer les coefficients osmotique et d’activité.

La composition des solutions préparées est donnée dans le tableau 2.2.

TABLEAU 2.2 – Composition des solutions de nitrate de ruthénium nitrosyle préparées. Le solvant est l’eau pour les solutions binaires (n^{os} 1 à 3) et l’acide nitrique 1M pour les mélanges ternaires (n^{os} 4 à 8).

n ^o	$m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3} / \text{g}$	$m_{\text{solvant}} / \text{g}$
1	0,4944	4,9818
2	1,019	4,9804
3	2,0085	4,9791
4	1,6026	2,0908
5	2,0076	2,0989
6	5,0364	2,6000
7	7,5140	2,6211
8	4,0446	1,0511

2.5.1 Début de l'acquisition : mesure des données expérimentales

Les premiers paramètres à obtenir lors d'une acquisition de données binaires sont ceux qui sont directement mesurables : l'activité d'eau, la masse volumique et la concentration (voir figure 2.3).

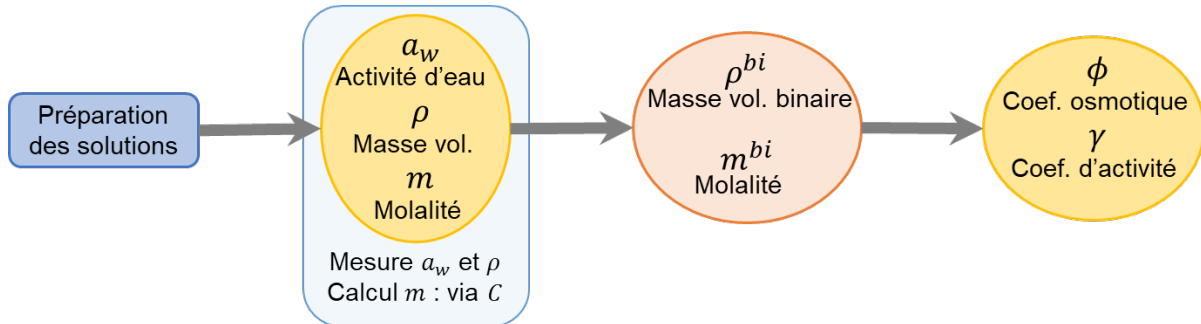


FIGURE 2.3 – Schéma pour l'acquisition des données binaires. La partie détaillée dans cette section est indiquée par le rectangle bleu.

2.5.1.1 Mesure de l'activité d'eau et de la masse volumique

Une fois les solutions préparées, les deux paramètres qu'il est possible d'acquérir sont l'activité d'eau et la masse volumique. Ces deux paramètres s'obtiennent respectivement grâce à un Aw-meter et un densimètre. Le fonctionnement de ces appareils est disponible en annexe III.1 et III.3.

Pour l'activité d'eau, la calibration pour corriger les valeurs du Aw-meter avec le chlorure de calcium a permis d'obtenir les droites suivantes :

- Chambre 1 :
 - De 0,98 à 0,87 : $a_w = 0,9055x + 0,0967$
 - De 0,87 à 0,75 : $a_w = 1,0277x - 0,0202$
- Chambre 2 :
 - De 0,98 à 0,87 : $a_w = 0,8954x + 0,1040$
 - De 0,87 à 0,75 : $a_w = 1,0199x - 0,0125$

Avec x , l'activité d'eau obtenue via l'Aw-meter.

En ce qui concerne la masse volumique, en raison de la forte viscosité des solutions, la précision de l'appareil est réduite à $\pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$ (fixée d'après la répétabilité des mesures effectuées).

Les activités d'eau ainsi que les masses volumiques mesurées sont reportées dans le tableau 2.3.

De ce tableau (2.3), il est possible de se rendre compte du comportement particulier du nitrate de ruthénium nitrosyle avec la lente diminution de l'activité d'eau et l'importante masse volumique de la solution. Cela complique l'acquisition car les activités d'eau des solutions binaires (1, 2 et 3) sont supérieures à la limite de l'appareil ce qui implique un risque d'erreur plus important pour ces solutions.

TABLEAU 2.3 – Activité d’eau et masse volumique des solutions de nitrate de ruthénium nitrosyle. Les solutions 1 à 3 correspondent aux mélanges binaires, les solutions 4 à 8 aux mélanges ternaires.

n°	a_w	ρ
1	0,981	1,061
2	0,978	1,125
3	0,970	1,234
4	0,907	1,464
5	0,900	1,544
6	0,852	1,797
7	0,808	1,978
8	0,757	2,112

2.5.1.2 Mesure de la concentration

Les concentrations des solutions de ruthénium ont été calculées à partir des masses de produits initialement utilisées lors de la préparation des solutions. L’inconvénient de cette méthode est qu’elle est basée sur plusieurs hypothèses :

- la solution ne s’est pas évaporée lors du chauffage,
- le sel de ruthénium utilisé ne contient pas d’eau.

L’utilisation de tubes scellés est sensée prévenir l’évaporation de l’eau ; celle-ci devrait donc être négligeable. De plus, il est facile de s’assurer que le nitrate de ruthénium nitrosyle ne contienne pas d’eau en le séchant. Malgré cela, nous voulions obtenir un autre moyen de mesurer la concentration.

Pour vérifier les valeurs obtenues par pesée, il avait été décidé de réaliser une mesure ICP de chaque solution afin de déterminer la concentration en ruthénium. Cependant, du fait de la très importante concentration en ruthénium des solutions, les erreurs liées à la dilution donnaient des écarts de plus de 20 % par rapport aux concentrations prévues par pesée. Les valeurs obtenues par ICP n’ont donc pas été conservées.

Comme les concentrations ne pouvaient pas non plus être mesurées par titrage en raison de l’absence de méthode, celles-ci ont été estimées indirectement avec l’utilisation de la spectrométrie infra-rouge. Le spectre d’absorption de chaque solution a été acquis avant d’être comparé aux autres afin de vérifier si la proportionnalité attendue entre les concentrations des solutions était respectée : l’aire d’un pic caractéristique du ruthénium a été mesurée pour chaque solution et le rapport par rapport à l’une des solutions a été calculé. Les rapports obtenus sont présentés tableau 2.4. Comme il y a peu de différences entre les aires théoriques et les aires expérimentales (les écarts observés pouvant être attribués à l’erreur de mesure), il est possible de conclure que la concentration mesurée par pesée est valide.

Les aires ont été calculées par un programme Scilab utilisant la méthode des trapèzes.

TABLEAU 2.4 – Vérification des concentrations par FTIR : Rapport des aires théoriques et expérimentales. Les solutions 1 à 3 correspondent aux mélanges binaires, les solutions 4 à 8 aux mélanges ternaires.

n°	Concentration / gL^{-1}	Aire par rapport à RuX1		Différence (%)
		Théorique	Expérimental	
1	30,5	1	1	–
2	61,3	2,06	2,16	4,7 %
3	113,8	4,06	4,10	0,7 %
4	203,8	7,72	8,07	4,5 %
5	242,0	9,64	10,77	11,7 %
6	380,1	19,52	19,56	0,2 %
7	470,3	28,89	27,04	6,4 %
8	537,5	38,77	35,42	8,7 %

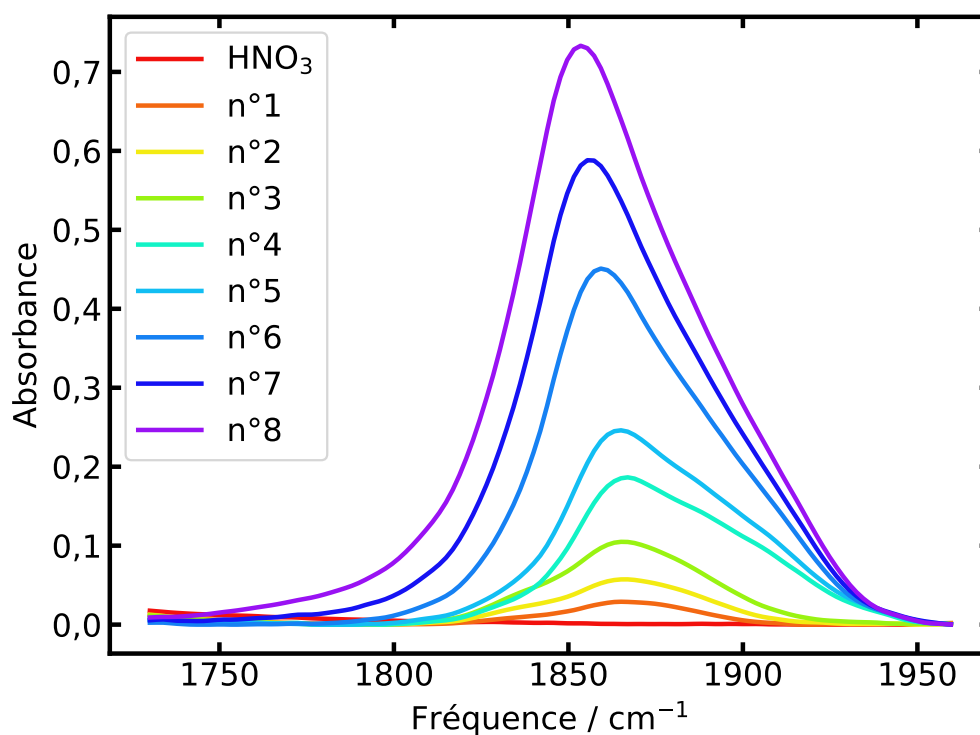


FIGURE 2.4 – Pic caractéristique du ruthénium permettant l'estimation de la concentration en nitrate de ruthénium nitrosyle à partir du calcul de son aire.

2.5.2 Cas particulier des solutions ternaires : calcul des molalités et masses volumiques binaires à partir des mélanges de nitrate de ruthénium nitrosyle, d'acide nitrique et d'eau

Comme expliqué précédemment, l'utilisation de mélanges ternaires nécessite le calcul de paramètres supplémentaires. Cette section se focalisera sur le calcul de ces derniers (voir figure 2.5).

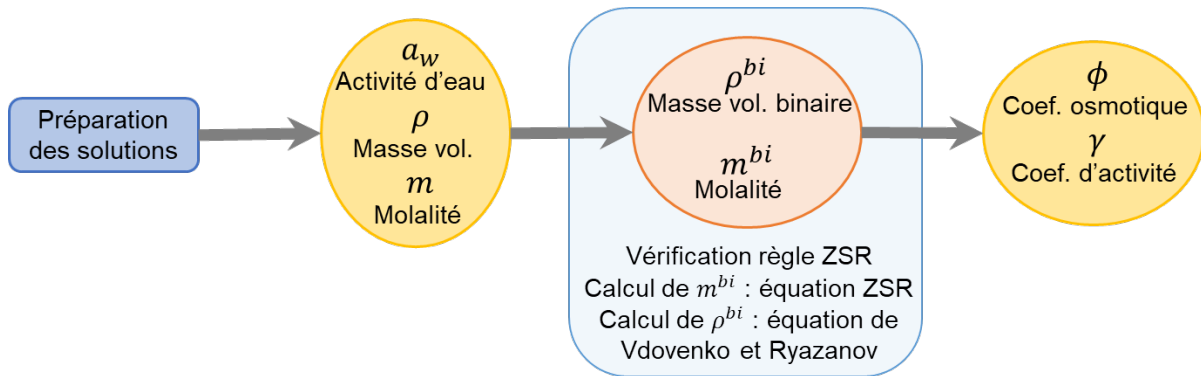


FIGURE 2.5 – Schéma pour l'acquisition des données binaires. La partie détaillée dans cette section est indiquée par le rectangle bleu.

2.5.2.1 Comportement simple et respect de la règle de Zdanovskii

Le fait d'avoir recours à des solutions ternaires pose la question de la simplicité du mélange. Afin de vérifier si ce mélange est simple ou non, les écarts à la règle de Zdanovskii vont être estimés : si le mélange est simple, l'activité d'eau du mélange obtenue à partir de deux solutions d'activité d'eau identique doit rester la même.

Pour mettre cela en œuvre, des solutions contenant de l'acide nitrique aux mêmes activités d'eau que les solutions ternaires de ruthénium doivent être préparées. Le but ici est donc d'avoir deux solutions de même activité d'eau l'une contenant seulement de l'acide nitrique dans de l'eau et l'autre contenant le ruthénium avec l'acide et l'eau.

Une fois les deux solutions obtenues, il faut ensuite les mélanger dans différentes proportions et mesurer leur activité d'eau pour vérifier si celle-ci reste constante. Ces mélanges ont été réalisés pour deux solutions expérimentales (celles dont l'activité d'eau est égale à 0,808 et 0,852). Les résultats obtenus sont disponibles tableau 2.5 (Attention, dans ce tableau 100 % ne signifie pas 100 % de nitrate de ruthénium nitrosyle mais 100 % de la solution ternaire de nitrate de ruthénium nitrosyle. Il y a donc toujours une part d'acide nitrique). L'activité d'eau a diminué en raison de l'évaporation de l'eau lors de la préparation des solutions filles passant de 0,808 à 0,801 et de 0,852 à 0,845.

La forte variation observée sur les valeurs d'activité d'eau pour les deux séries de mélanges montre clairement l'existence d'un écart au comportement simple pour le mélange nitrate de ruthénium nitrosyle, acide nitrique et eau. La présence de cet écart va demander la préparation de solutions supplémentaires afin de pouvoir quantifier cet écart grâce à un diagramme isopiétique.

Il est important de noter que l'écart est plus important lorsque la proportion de chaque électrolyte est égale (c'est à dire lorsque le mélange se fait à 50 % de chaque électrolyte). Ce comportement est logique, puisque c'est à ces proportions que le plus d'interactions est possible. C'est d'ailleurs ce comportement qui est majoritairement observé pour les mélanges de plusieurs électrolytes.

TABLEAU 2.5 – Mise en évidence d’un écart au comportement simple via la mesure d’activité d’eau pour le mélange $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

(a) Pour une activité d’eau de 0.80 ($C_{\text{Ru}} = 470,3 \text{ g L}^{-1}$)						
% solution de Ru	0	11	22	55	82	100
a_w chambre 1	0,804	0,811	0,818	0,836	0,825	0,801
a_w chambre 2	0,803	0,811	0,820	0,832	0,824	0,801
Moyenne	0,804	0,811	0,819	0,834	0,824	0,801
(b) Pour une activité d’eau de 0.85 ($C_{\text{Ru}} = 380,1 \text{ g L}^{-1}$)						
% solution de Ru	0	11	19	55	83	100
a_w chambre 1	0,849	0,852	0,855	0,864	0,856	0,845
a_w chambre 2	0,848	0,851	0,854	0,863	0,857	0,845
Moyenne	0,849	0,852	0,855	0,863	0,857	0,845

2.5.2.2 Détermination des molalités binaires : tracé du diagramme isopiastique

Le diagramme isopiastique est la méthode la plus précise afin de déterminer l’existence ou non d’un écart au comportement simple.[7] C’est aussi la méthode qui permet de quantifier cet écart et ainsi d’ajouter un terme correctif à l’équation ZSR (pour rappel, il s’agit de l’équation (1.28) du chapitre 1). En effet, chaque mélange possède un coefficient b qui caractérise l’écart au comportement simple. Ce coefficient peut être obtenu une fois le diagramme isopiastique tracé. Pour les solutions suivant la règle de Zdanovskii, ce coefficient vaut 0.

Comme le mélange étudié ne suit pas un comportement simple, la variation de l’activité d’eau en fonction de la concentration en nitrate de ruthénium nitrosyle doit être décrite à différentes acidités constantes. Ainsi, pour chaque acidité étudiée, il est possible d’effectuer un ajustement $a_w = f(m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3})$. Cela permet de connaître la concentration en nitrate de ruthénium nitrosyle d’un mélange pour toute la gamme d’activité d’eau étudiée pour cette acidité. En répétant cela pour différentes acidités, des compositions ($m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}, m_{\text{HNO}_3}$) sont connues pour une activité d’eau donnée et le diagramme isopiastique peut être tracé. Lors de ce travail des acquisitions ont été faites pour des molalités en acide nitrique de $1,086 \text{ mol kg}^{-1}$, $1,426 \text{ mol kg}^{-1}$ et $2,676 \text{ mol kg}^{-1}$. Le protocole utilisé est toujours celui des mélanges ternaires. Les valeurs d’activité d’eau choisies pour le tracé du diagramme isopiastique ($m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3} = f(m_{\text{HNO}_3})$) sont celles des solutions à $m = 1,086 \text{ mol kg}^{-1}$ pour lesquelles tous les paramètres sont connus (tableau 2.6). Le résultat attendu est des courbes puisque l’écart au comportement simple est déjà prouvé. Les résultats sont reportés sur la figure 2.6.

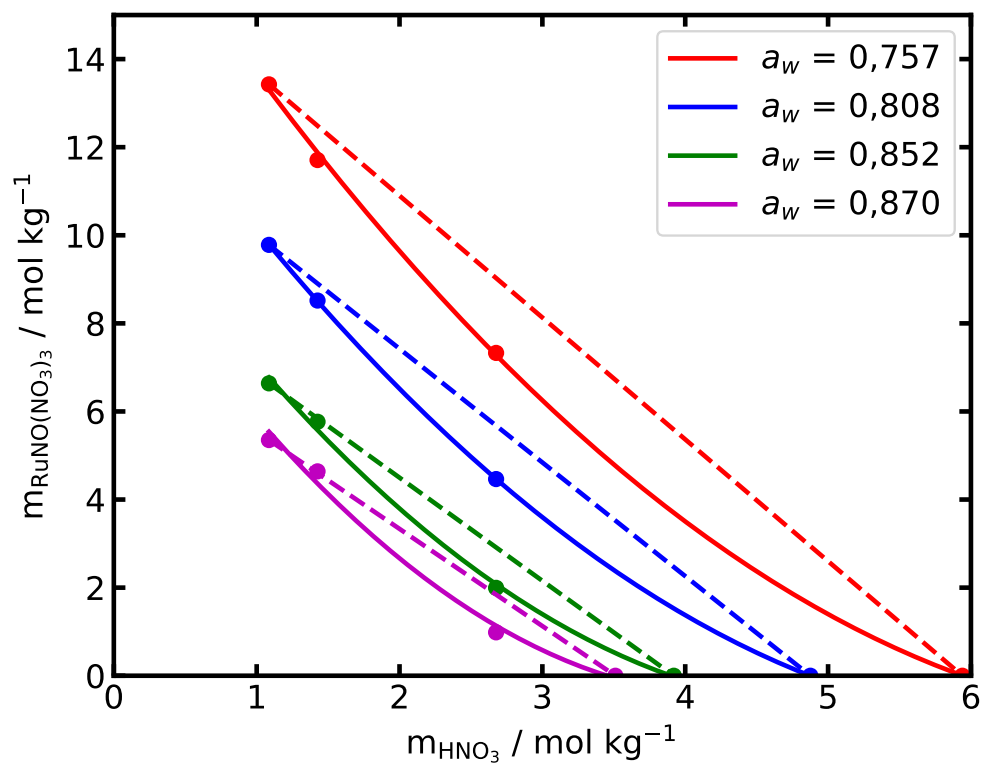


FIGURE 2.6 – Diagramme isopiastique partiel du mélange ternaire $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pour quatre activités d'eau différentes.

TABLEAU 2.6 – Molalité du nitrate de ruthénium nitrosyle à différentes activités d'eau pour les différentes molalités d'acide nitrique connues. Les molalités correspondantes aux données binaires de l'acide nitrique ont été déterminées à partir des données de Charrin.[9]

a_w	$m_{\text{HNO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$						
	1,086	1,426	2,676	3,511	3,920	4,876	5,940
0,757	13,426	11,708	7,329				0
0,808	9,782	8,518	4,465			0	
0,852	6,638	5,766	1,995		0		
0,870	5,351	4,640	0,985	0			

Sur ce graphique, il apparait rapidement que la détermination de la molalité binaire en ruthénium ne sera pas évidente car les courbes ne coupent pas l'ordonnée (ce qui est normal puisqu'il n'a pas été possible de réaliser une solution binaire à de telles concentrations). Jusqu'à maintenant, la méthode de ZSR "inverse" n'avait été utilisée que pour des mélanges suivant un comportement simple. Il suffisait alors de prolonger la droite pour obtenir la molalité binaire de l'électrolyte recherché.

À cause de la présence de cet écart, il va donc être nécessaire de trouver un moyen d'extrapoler les résultats expérimentaux afin d'obtenir les molalités binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle. Le moyen le plus simple de faire cela est de prolonger les courbes obtenues expérimentalement jusqu'à couper l'axe représentant la molalité en ruthénium pour obtenir m_{Ru}^{bi} pour une activité d'eau donnée. Cette méthode présente cependant un inconvénient : elle est très dépendante de la position du dernier point connu. Cela risque de créer une erreur importante dans le cas où celui-ci ne serait pas tout à fait juste. De surcroit, plus le dernier point connu est éloigné de l'axe des ordonnées, plus cette erreur pourra être importante. Comme les mélanges les moins concentrés en acide nitrique sont à environ 1 mol kg^{-1} , il faut ajouter davantage de paramètres lors de l'extrapolation pour avoir une meilleure précision sur les valeurs obtenues.

Pour cela, le comportement de différents mélanges d'électrolytes présents dans la littérature a été étudié. Un article de Chen et coll. présente une analyse sur plus de 100 mélanges classifiés en 3 catégories (A, B ou C) selon l'importance de l'écart au comportement simple (basées sur la valeur de b_{avg} , la moyenne du paramètre b utilisée pour la correction de l'équation ZSR).[97]

- Catégorie A si $b_{avg} < 0,02$: pour ces mélanges, l'écart est parfois négligeable.
- Catégorie B si $0,02 < b_{avg} < 0,1$.
- Catégorie C si $b_{avg} > 0,1$ (il n'y a pas de limite ensuite, certains mélanges peuvent présenter des écarts de l'ordre de $b_{avg} > 1$).

En observant le comportement de ces mélanges, il est apparu qu'il existait une tendance similaire pour la majorité des mélanges (ceux de la catégorie A et B, et la plupart de la catégorie C) : les mélanges de deux électrolytes présentaient un écart maximum par rapport au comportement simple lorsque la solution atteignait 50 % de la molalité totale de chacun des électrolytes. Soit, en posant $m_1^{bi} = x$ et $m_2^{bi} = y$, lorsque le mélange est de $m_1 = x/2$ et $m_2 = y/2$. Cela signifie que l'écart est à son maximum lorsque la proportion de chacun des composants du mélange est au maximum.

Une autre caractéristique intéressante respectée par les mélanges du cas précédent est que les courbes du diagramme isopiétique pouvaient être ajustées par une parabole de type $y = ax^2 + by + c$.

Pour la première observation, le fait que l'écart au comportement simple est maximum lorsque le mélange entre les électrolytes est le plus important permet d'ajouter une contrainte de plus pour la détermination de la molalité binaire du nitrate de ruthénium nitrosyle. La

seconde observation permet quant à elle d'avoir une idée de la tendance que suivra la courbe du diagramme isopiastique complet.

Pour réussir à obtenir les molalités binaires, il est nécessaire de prendre en compte l'élément suivant : l'équation de la courbe passant par les points expérimentaux est la même que celle passant par m_{Ru}^{bi} . Cette affirmation vient du fait que comme toutes les solutions sont à la même activité d'eau, elles partagent la même fonction (c'est le principe du diagramme isopiastique, la courbe passe par tous les points (m_1, m_2) à activité d'eau constante).

Il s'agit ensuite de faire l'hypothèse que le mélange $RuNO(NO_3)_3/HNO_3/H_2O$ se comporte comme la majorité des cas et donc qu'il est possible de considérer que le mélange présente un écart au comportement simple maximum à 50 % de chacun de ses électrolytes et possède un écart de forme parabolique. Cela est déjà partiellement vérifié grâce aux points acquis expérimentalement qui ne présentent pas un comportement qui s'éloigne d'une parabole.

Avec cette hypothèse, il est possible de lier l'écart obtenu via le diagramme partiel à l'écart qui serait observé avec m_{Ru}^{bi} . Tout d'abord, l'équation de la courbe va être simplifiée car l'élément d'intérêt ici est la courbure de la parabole et non ses coordonnées. Ainsi, l'équation $y = ax^2 + by + c$ peut être simplifiée en $y = ax^2$. En effet, seul le coefficient a influe sur la courbure d'une parabole (les coefficients b et c influent sur la position de la parabole sur l'axe des abscisses et des ordonnées).

Une relation est ensuite établie entre :

- La distance entre la courbe et la droite correspondant au comportement simple à 50 % de $m_{HNO_3}^{bi}$ pour le diagramme partiel : v .
- La distance entre les abscisses de $m_{HNO_3}^{bi}$ et $m_{HNO_3}^{min}$ (qui correspond à la molalité de la solution la moins concentrée en acide qui a pu être réalisée) : u .

Cela donne :

$$v = a \left(\frac{u}{2} \right)^2 \quad (2.1)$$

Où a est le coefficient de la courbe $y = ax^2$. Le 2 vient du fait que l'on soit à 50 %.

Il est important de noter que :

- L'abscisse correspondant à 50 % de m_{HNO_3} pour le diagramme partiel s'obtient par la formule :

$$\frac{m_{HNO_3}^{bi} - m_{HNO_3}^{min}}{2} + m_{HNO_3}^{min} \quad (2.2)$$

- La droite correspondant au comportement simple coïncide également à la droite du taux d'accroissement de la courbe qui lui est liée. C'est pourquoi la formule (2.1) ne contient que a comme coefficient.

En utilisant la formule (2.1) et par proportionnalité, un lien entre les deux écarts est obtenu (un graphique illustrant cette équation est disponible figure 2.7) :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{u_1}{u_2} \right)^2 \quad (2.3)$$

Dans l'équation (2.3), seul v_2 est inconnu. v_1 correspondant à l'écart observé avec le diagramme partiel, u_1 à la distance entre $m_{HNO_3}^{bi}$ et $m_{HNO_3}^{min}$, et u_2 à la distance entre $m_{HNO_3}^{bi}$ et 0.

Une fois cette valeur calculée, il est possible d'extrapoler les points expérimentaux en ajoutant la nouvelle condition de l'écart maximal ce qui permet d'obtenir un résultat moins dépendant du dernier point. En utilisant la méthode des moindres carrés, la valeur de m_{Ru}^{bi} est calculée en cherchant quel couple parabole-droite permet de représenter au mieux les données expérimentales tout en gardant l'écart maximal précédemment trouvé. L'équation obtenue est ainsi un

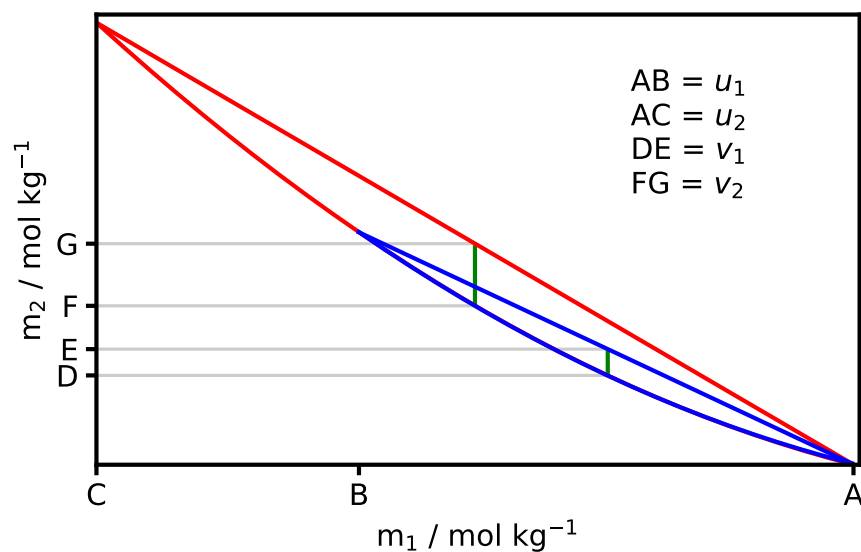


FIGURE 2.7 – Représentation des différents paramètres de l'équation (2.3).

compromis entre les valeurs expérimentales et la courbure observée entre ces points. Avec cette nouvelle condition, le diagramme isopiétique peut ainsi être complété (figure 2.8). Sans ce second paramètre, la valeur de la molalité binaire obtenue par prolongation des segments obtenus en figure 2.6 diffère jusqu'à environ 10 % par rapport à la méthode mise au point précédemment.

Pour les activités d'eau du diagramme isopiétique les molalité binaire en nitrate de ruthénium nitrosyle sont reportées dans le tableau 2.7.

TABEAU 2.7 – Valeur de m_{Ru}^{bi} pour les activités d'eau du diagramme isopiétique.

a_w	$m_{Ru}^{bi} / \text{mol kg}^{-1}$
0,757	17,405
0,808	13,503
0,852	10,291
0,870	9,131

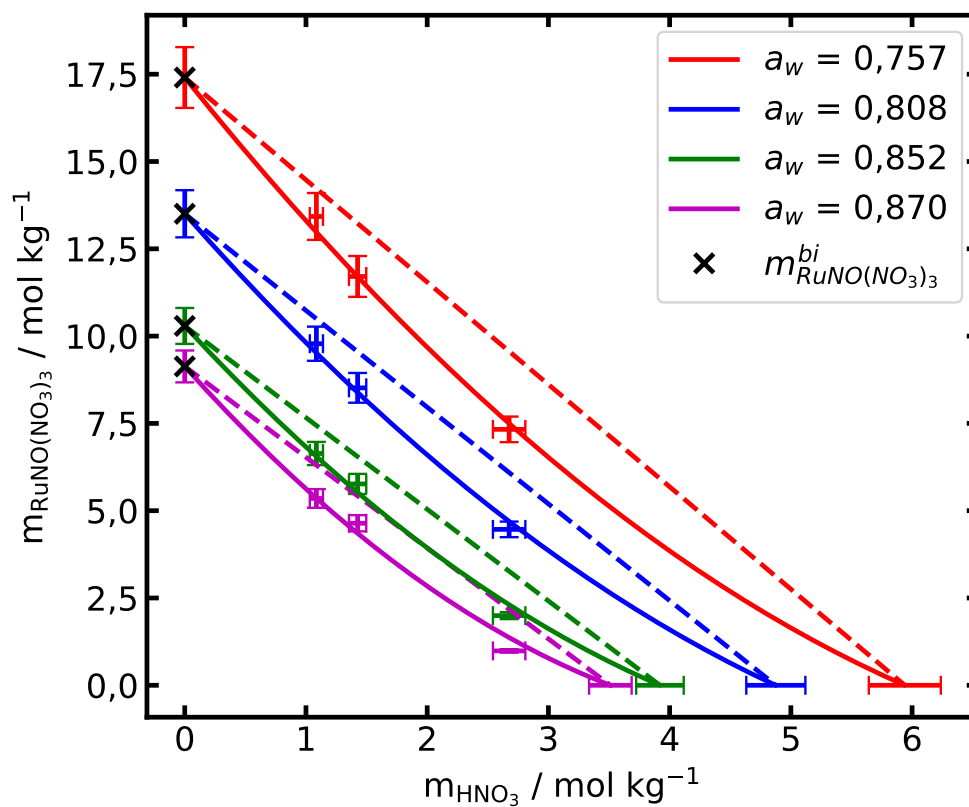


FIGURE 2.8 – Diagramme isopiétique final du mélange ternaire $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pour quatre activités d'eau différentes.

Maintenant que m_{Ru}^{bi} est connue pour les quatre valeurs d'activité d'eau étudiées, il va être possible de déterminer le coefficient b permettant de corriger la relation ZSR. En effet, avec la présence d'un écart au comportement simple, il est nécessaire d'utiliser l'équation de ZSR corrigée par Kirginstev et Luk'yanov. Toutes les molalités sont maintenant connues : les molalités des électrolytes du mélange calculées lors de la préparation des solutions par pesée et les molalités binaires à la même activité d'eau que le mélange calculées grâce aux données de la littérature pour l'acide nitrique et obtenues par extrapolation pour le nitrate de ruthénium nitrosyle. Le seul paramètre inconnu dans l'équation ZSR corrigée est donc le coefficient b :

$$b = \frac{1 - \frac{m_1}{m_1^{bi}} - \frac{m_2}{m_2^{bi}}}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \quad (2.4)$$

Ce coefficient est calculé pour chaque activité d'eau et aux différentes compositions données par le diagramme isopiastique. Selon l'importance de l'écart et du degré de précision désiré, ce coefficient suit différentes tendances :

- Le coefficient b est considéré constant. Ce choix permet de simplifier les calculs et a peu d'impact lorsque l'écart au comportement simple du mélange est faible. Ce choix est déconseillé dès que l'écart au comportement simple est important (en comparant aux catégories de Chen, il est pertinent d'utiliser un coefficient constant seulement pour les mélanges du groupe A. Pour les cas présentant une déviation plus importante, le risque est d'introduire une erreur plus importante que la correction lorsque la concentration d'un des électrolytes du mélange est faible car l'écart au comportement simple y est moins important).
- Le coefficient b varie en fonction de l'activité d'eau : $b = A + Ba_w$. Ce choix est le plus intéressant car il donne plus de précision que le précédent et c'est cette forme qui est utilisée dans d'autres équation comme la correction de l'équation de Mikulin. En utilisant l'activité d'eau, la concentration des électrolytes est en fait partiellement prise en compte car ce paramètre varie en fonction des molalités de chacun des électrolytes. Il peut tout de fois être insuffisant d'utiliser seulement l'activité d'eau pour le calcul du coefficient b dans le cas où un électrolyte impacte plus fortement que l'autre la valeur de l'activité d'eau.
- b varie avec l'activité d'eau et la composition du mélange : $b = A + Ba_w + Cy_1$. La fraction molale d'un des deux électrolytes est prise en compte. Si cette équation est la plus précise, elle complexifie beaucoup les calculs par la suite et n'est donc pas toujours adaptée en fonction de l'utilisation du coefficient par la suite.

L'écart au comportement simple du mélange $RuNO(NO_3)_3/HNO_3/H_2O$ est de ceux qui varient avec la composition (l'activité d'eau du nitrate de ruthénium nitrosyle diminue très peu avec l'augmentation de la molalité). Cependant l'utilisation de la formule variant en fonction de la fraction molale n'est pas désirée car il ne serait alors pas possible d'utiliser le coefficient b dans l'équation de Mikulin. Ainsi, le coefficient b sera défini en fonction de l'activité d'eau uniquement mais sera calculé plusieurs fois pour plusieurs gammes d'activité d'eau afin de prendre en compte la variation en fonction de la composition du mélange. Le coefficient b choisi pour une activité d'eau sera donc la moyenne des coefficients b pour une activité d'eau fixe et variera ensuite seulement selon l'activité d'eau. Puis, afin de ne pas trop s'éloigner de la valeur réelle de l'écart, les coefficients A et B seront recalculés à plusieurs activités d'eau pour prendre en compte de façon indirecte la variation due à la composition.

Ainsi, le coefficient b est d'abord calculé pour les quatre valeurs d'activité d'eau connues. Pour les activités d'eau plus élevées (supérieures à 0,870), ce coefficient sera extrapolé à partir des points connus. Ces valeurs sont reportées tableau 2.8.

TABLEAU 2.8 – Valeur de b en fonction de l'activité d'eau.

a_w	m_{Ru}^{bi}	b
0,757	17,405	0,081
0,828	13,503	0,080
0,852	10,291	0,105
0,870	9,131	0,143
0,900	7,239	0,195
0,907	6,195	0,211

Les valeurs de A et B sont obtenues par régression linéaire entre les activités d'eau données tableau 2.9 selon l'équation :

$$b = A + Ba_w \quad (2.5)$$

TABLEAU 2.9 – Valeurs des coefficients A et B selon l'activité d'eau.

a_w	A	B
0,757 à 0,808	0,087	-0,009
0,808 à 0,852	-0,379	0,568
0,852 à 0,907	-1,528	1,919

Ce qui est surprenant avec les résultats du tableau 2.8, c'est que l'écart au comportement simple devient plus important avec la diminution de la molalité en nitrate de ruthénium nitrosyle (le coefficient b devient plus important lorsque l'activité d'eau augmente). Cela peut être expliqué par le fait que, lorsque la concentration en ruthénium diminue, les proportions de ruthénium et d'acide nitrique en solution vont être de plus en plus semblables. Il y a donc, en proportion, davantage d'interactions entre ces deux composés et donc un écart au comportement simple plus important. Il est d'ailleurs intéressant de noter que si le coefficient b_{avg} obtenu pour la gamme d'activité d'eau du diagramme isopiétique (de 0,757 à 0,852) appartient à la catégorie B selon Chen avec une valeur de 0,09, l'électrolyte appartient à la catégorie C si les coefficients obtenus pour des activités d'eau supérieures sont considérés (b est d'environ 0,2 pour les activités d'eau supérieures à 0,9). Il sera donc plus pertinent d'utiliser les molalités obtenues avec les solutions binaires lors de la détermination des coefficients osmotique et d'activité, plutôt que de réaliser une extrapolation à partir des mélanges ternaires pour des activités d'eau trop proche de 1.

Cet important écart pose cependant un problème pour la suite car il va être nécessaire de le prendre en compte lors du calcul des autres paramètres binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle.

2.5.2.3 Détermination de la masse volumique binaire : correction de l'équation de Vdovenko et Ryazanov

Bien que la masse volumique ne fasse pas partie des données binaires, il est tout de même intéressant de connaître la masse volumique de la solution binaire afin de faciliter la conversion entre les différentes échelles de concentration (voir annexe I).

Dans le cas d'un mélange binaire, la masse volumique est obtenue par une simple mesure à l'aide d'un densimètre. Cependant, lorsqu'un mélange ternaire est utilisé, la détermination de

ce paramètre est plus complexe car le densimètre ne peut mesurer que la masse volumique du mélange dans son intégralité.

Basée sur les travaux de Zdanovskii, Vdovenko et Ryazanov ont développé une formule permettant de calculer la masse volumique ρ_{mix} d'un mélange en se basant sur les masses volumiques binaires des solutions composant ce mélange.[27] Comme pour la relation ZSR, ces masses volumiques doivent correspondre à des solutions possédant la même activité d'eau que le mélange. Ainsi en utilisant le fait que les volumes puissent s'additionner lorsque le mélange possède un comportement simple, la formule suivante a été obtenue :

$$\rho_{mix} = \frac{M_1 m_1 + M_2 m_2 + 1}{\frac{m_1}{m_1^{b_1}} \frac{M_1 m_1^{b_1+1}}{\rho_1^{b_1}} + \frac{m_2}{m_2^{b_2}} \frac{M_2 m_2^{b_2+1}}{\rho_2^{b_2}}} \quad (2.6)$$

De la même façon que ce qui est fait avec l'équation ZSR *inverse*, il est possible de reformuler cette équation pour obtenir la masse volumique binaire de l'électrolyte dont les données binaires sont inconnues en fonction de la masse volumique du mélange ainsi que de la masse volumique binaire de l'électrolyte connu.

$$\rho_1^{b_1} = \frac{\frac{m_1}{m_1^{b_1}} (M_1 m_1^{b_1} + 1)}{\frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + 1}{\rho_{mix}} - \frac{m_2}{m_2^{b_2}} \frac{M_2 m_2^{b_2+1}}{\rho_2^{b_2}}} \quad (2.7)$$

L'inconvénient majeur de l'équation de Vdovenko-Ryazanov est qu'elle est valide uniquement si le mélange obéit à la règle de Zdanovskii : un comportement qui s'écarte du comportement simple n'est donc pas pris en compte dans cette équation et la masse volumique ainsi calculée présentera une erreur d'autant plus importante que la proportion de l'électrolyte ajouté en solution est élevée. Comme écrit dans la partie précédente, l'écart au comportement simple observé pour le nitrate de ruthénium nitrosyle est important. La conséquence de cela est que le calcul de la masse volumique de ce sel à l'aide de l'équation de Vdovenko et Ryazanov "inverse" présentera un écart important avec la valeur réelle.

Il était donc nécessaire de trouver un moyen de prendre en compte cet écart au comportement simple. La méthode envisagée a été d'apporter une correction à cette équation afin d'inclure l'écart au comportement simple trouvé précédemment avec le diagramme isopiétique. De la même façon que Kirginstev et Luk'yanov ont apporté une correction à l'équation ZSR, l'ajout d'un coefficient à l'équation de Vdovenko et Ryazanov devrait permettre de calculer la masse volumique malgré la présence d'une déviation par rapport au comportement simple. Cette idée a été motivée par plusieurs éléments. Premièrement, l'équation trouvée par Vdovenko et Ryazanov pour calculer la masse volumique est basée sur l'équation ZSR. Il semble donc logique de pouvoir la corriger également. Secondement, il avait été observé que l'évolution de la masse volumique des solutions préparées pour vérifier si le nitrate de ruthénium nitrosyle suivait ou non un comportement simple n'était pas linéaire. Ce comportement avait été mis en opposition avec celui observé pour un mélange obéissant à la règle de Zdanovskii où l'évolution de la masse volumique suivait une droite quelle que soit la composition du mélange à activité d'eau constante. Ce passage d'une courbe à une droite est ce qui est réalisé d'un point de vue géométrique avec l'ajout de la correction de Kirginstev et Luk'yanov à l'équation ZSR.

La démarche qui a été adoptée ici pour trouver ce coefficient est une démarche empirique où des données provenant de différents mélanges trouvés dans la littérature ont été étudiées. Le but est de pouvoir mettre au point une équation corrigée qui fonctionne pour des mélanges parfaitement connus avant de pouvoir utiliser l'équation pour le cas du nitrate de ruthénium nitrosyle. Il est en effet impossible pour le moment de calculer la masse volumique du mélange nitrate de ruthénium nitrosyle - acide nitrique - eau puisque la masse volumique binaire du nitrate de ruthénium nitrosyle est inconnue.

La première difficulté a été de rassembler toutes les données nécessaires pour pouvoir comparer l'écart sur la masse volumique lorsqu'elle est calculée avec la formule de Vdovenko-Ryazanov et lorsqu'elle est mesurée directement à l'aide d'un appareil adapté. En regardant l'équation (2.6), il apparaît que de nombreux paramètres rentrent en jeu :

- la molalité des deux électrolytes dans le mélange,
- la molalité binaire des deux électrolytes (ce qui sous-entend de connaître l'activité d'eau du mélange),
- la masse volumique du mélange,
- la masse volumique binaire des deux électrolytes (et donc de l'activité d'eau).

Étant donné que le but est d'observer la différence entre les valeurs mesurées et calculées, il est nécessaire de trouver des mélanges possédant un écart au comportement simple. Il est donc également nécessaire de connaître le coefficient b pour les mélanges en question. Il est même préférable de connaître plus particulièrement les coefficients A et B en fonction de l'activité d'eau pour plus de précision. Enfin, afin de pouvoir proposer une correction, il fallait connaître la masse volumique du mélange à différentes concentrations de chaque électrolyte et donc trouver des mélanges pour lesquels l'influence de la composition sur la masse volumique avait été étudiée.

Malgré l'existence de quelques publications recensant les mélanges déjà étudiés (soit par rapport aux écarts à la simplicité[24, 97] ou par rapport à la masse volumique selon la composition du mélange[98, 99]), il est difficile d'en trouver qui présente tous les éléments attendus. Deux choses expliquent cela. D'une part, il y a assez peu de recoupement entre les études faites pour déterminer la masse volumique des mélanges et celles faites pour étudier les écarts au comportement simple des mélanges. D'autre part, pour les quelques mélanges présents dans les deux études, ces derniers ne conviennent pas toujours soit parce que le mélange étudié s'est avéré simple, soit parce que l'écart n'a pas été précisément défini (pas de coefficients A et B connus).

Dans le cas où l'écart au comportement simple du mélange est connu et la masse volumique a été mesurée pour plusieurs compositions de ce mélange, il faut encore que les données binaires des électrolytes en question aient été calculées. Si cela ne limite pas le nombre de mélanges qui pourra être étudié, les données binaires ayant été mesurées pour de nombreux électrolytes, certaines compositions de mélanges ne pourront pas être utilisées lorsque l'activité d'eau du mélange sera inférieure à la gamme connue pour l'un de ces électrolytes.

Au final, quatre mélanges répondant à tous les critères ont été trouvés et ont pu faire l'objet d'une étude : $\text{KCl}/\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl}/\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KCl}/\text{NaBr}/\text{H}_2\text{O}$.

Pour ces mélanges, il était alors nécessaire de déterminer l'activité d'eau des différents mélanges préparés. En général, les données de la littérature ne donnaient que la molalité des électrolytes (ou les fractions molales) et la valeur correspondante de la masse volumique. La valeur des molalités binaires des électrolytes composant le mélange à la même activité d'eau que ce mélange était donc inconnue.

Pour remonter à l'activité d'eau, un programme a été développé pour chercher quelle aurait dû être la composition des solutions binaires afin d'obtenir les mélanges de l'étude en question. Ainsi, il fallait trouver les molalités des solutions binaires et l'activité d'eau permettant de respecter la règle de Zdanovskii corrigée avec le coefficient de Kirginstev et Luk'yanov puisqu'il était connu que le mélange ne suivait pas exactement l'équation ZSR :

$$\frac{m_1}{m_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} + (A + Ba_w) \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = 1 \quad (2.8)$$

Malgré la présence de trois inconnues (a_w , m_1^{bi} et m_2^{bi}), cette équation est soluble car il n'y a qu'une seule molalité binaire possible pour chaque valeur d'activité d'eau. Ainsi, si l'activité d'eau est fixée, les deux autres paramètres le sont également. Le programme va ainsi tester par itération différentes combinaisons (a_w , m_1^{bi} , m_2^{bi}) puis renvoyer le résultat le plus proche de 1

(c'est à dire celui vérifiant le mieux l'équation ZSR corrigée). En faisant cela, tous les paramètres nécessaires au calcul de la masse volumique selon l'équation de Vdovenko et Ryazanov sont réunis.

Lors de l'utilisation de ce programme, il arrive que le résultat final de l'équation (2.8) soit différent de 1, cela signifie que les données binaires fournies ne comportent pas l'activité d'eau recherchée (pour de nombreux électrolytes, les données binaires ne sont connues que pour une gamme restreinte d'activité d'eau). Seuls les mélanges pour lesquelles il aura été possible d'obtenir un résultat satisfaisant (fixé à $1 \pm 0,001$) seront conservés pour comparaison des masses volumiques. Pour la majorité des mélanges conservés, il a été possible de résoudre l'équation ZSR à quelques dixièmes de millier près. Le pas utilisé entre deux activités d'eau dans le programme étant de 0,00001.

Maintenant que les masses volumiques des mélanges ont été calculées avec l'équation de Vdovenko et Ryazanov, ces valeurs vont pouvoir être comparées à celles mesurées expérimentalement par les auteurs. Comme la formule de Vdovenko et Ryazanov ne prend pas en compte les écarts à la simplicité, il existe en effet une différence entre la masse volumique calculée et celle mesurée. Le but est d'arriver à trouver un terme permettant de corriger l'équation de Vdovenko et Ryazanov qui soit valide aussi bien pour les mélanges étudiés ici que pour le mélange nitrate de ruthénium nitrosyle - acide nitrique - eau.

2.5.2.3.a L'exemple de KCl-CaCl₂.

Pour le mélange KCl/CaCl₂/H₂O, les masses volumiques à différentes proportions proviennent de Zhang et coll.[100] Les données binaires du chlorure de potassium proviennent de Hamer et Wu pour la molalité[15] et d'Ostroff et coll. pour la masse volumique.[101] En ce qui concerne le chlorure de calcium, les molalités proviennent de Staples et Nuttall[102] et les masses volumiques de Zhang et coll.[100] L'écart à la simplicité a été mesuré par Kirginstevev et coll.[103]

Pour ce mélange, la différence entre les valeurs des masses volumiques calculées et mesurées atteint environ 2,5 % pour les solutions les plus concentrées. En observant cette différence, il apparaît qu'elle augmente suivant la même allure que la baisse d'activité d'eau (figure 2.9). Il existerait donc une forme de proportionnalité entre l'importance de l'écart et l'activité d'eau du mélange (liée à la composition du mélange). Il semble donc possible de pouvoir utiliser le coefficient b définie par Kirginstevev pour corriger la formule de Vdovenko et Ryazanov car l'écart observé semble suivre une fonction de l'activité d'eau.

Cet écart entre les valeurs mesurées et calculées a été réduit en utilisant le terme correctif suivant :

$$\rho_{cor} = \rho_{mix} - b \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.9)$$

Ce terme est le même que celui apporté à l'équation ZSR. Cela semble logique car la formule de Vdovenko et Ryazanov avait été établie en se basant sur l'équation ZSR. De la même façon qu'il était possible d'obtenir 1 en ajoutant le terme $b \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ à la formule ZSR pour revenir sur un comportement simple, ce terme est ajouté à ρ_{cor} pour obtenir la masse volumique du cas simple (ρ_{mix}).

L'utilisation de ce terme permet de réduire de façon drastique l'écart observé : l'écart maximal observé après correction étant de 0,206 % (soit 13,5 fois moins élevé qu'à l'origine dans ce cas précis). En moyenne, l'écart a été divisé par 27. L'ensemble des résultats obtenus est compilé dans le tableau 2.10 et une comparaison des écarts obtenus est faite figure 2.10. Le nouvel écart obtenu est de l'ordre de l'erreur expérimentale dont les sources sont nombreuses : concentrations des électrolytes dans le mélange, imprécisions des données binaires (molalité ou masse volumique)...

Il est important de noter que cette méthode est très sensible aux erreurs des données d'entrées. Cela est notamment le cas des mélanges à faibles concentrations d'électrolytes pour lesquels il peut être difficile d'obtenir un résultat proche de 1 avec le programme (pour des activités d'eau proche de 1, les molalités des solutions binaires sont parfois mal estimées dans la littérature). C'est pourquoi, tout mélange pour lequel il n'est pas possible de résoudre correctement la règle de Zdanovskii ($1 \pm 0,001$) n'est pas conservé même si les données binaires sont connues. Le résultat présente dans ce cas une erreur trop importante par rapport à la correction. En effet, si le mélange est peu concentré, l'écart par rapport au comportement simple est faible et, de ce fait, la correction aussi.

L'augmentation de l'erreur observable pour les deuxième et quatrième mélanges du tableau 2.10 est probablement due à une erreur sur la valeur de la masse volumique mesurée.

TABLEAU 2.10 – Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange KCl/CaCl₂/H₂O.

ρ mesuré	ρ_{mix}	ρ_{cor}	ER ρ_{mix}	ER ρ_{cor}
1,0022	1,0015	1,0025	0,07 %	0,03 %
1,0032	1,0029	1,0040	0,03 %	0,08 %
1,0066	1,0045	1,0063	0,20 %	0,03 %
1,0074	1,0065	1,0084	0,09 %	0,10 %
1,0130	1,0104	1,0133	0,26 %	0,03 %
1,0133	1,0102	1,0131	0,31 %	0,02 %
1,0241	1,0192	1,0241	0,48 %	0,00 %
1,0298	1,0237	1,0296	0,59 %	0,02 %
1,0381	1,0305	1,0380	0,73 %	0,01 %
1,0549	1,0440	1,0544	1,04 %	0,05 %
1,0576	1,0461	1,0570	1,09 %	0,06 %
1,0910	1,0735	1,0902	1,60 %	0,07 %
1,1046	1,0849	1,1039	1,78 %	0,07 %
1,1136	1,0923	1,1127	1,91 %	0,08 %
1,1583	1,1297	1,1567	2,47 %	0,14 %
1,1747	1,1436	1,1728	2,65 %	0,17 %
1,1845	1,1517	1,1821	2,77 %	0,21 %

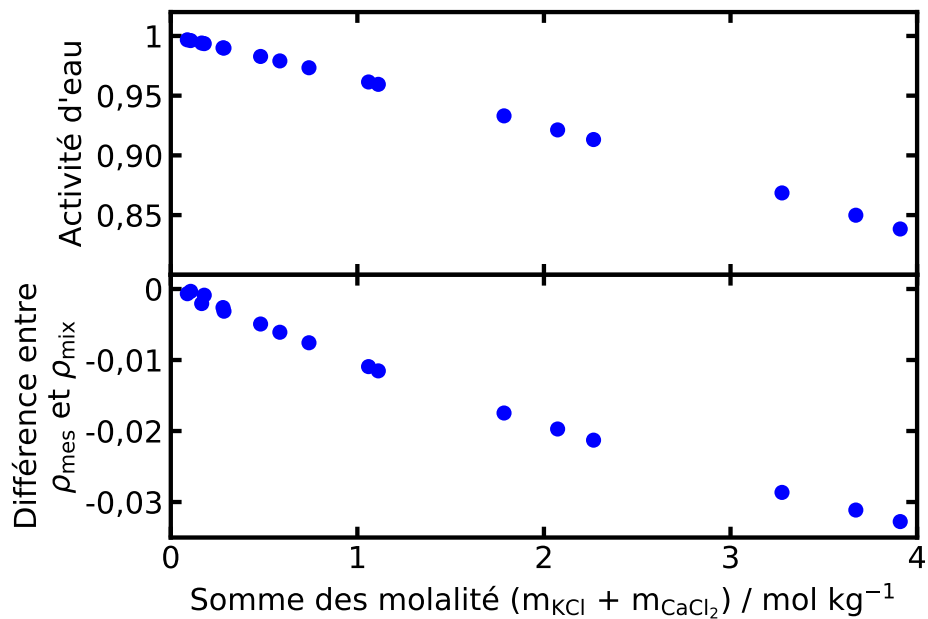


FIGURE 2.9 – Mise en évidence d’une apparente proportionnalité entre la différence entre la masse volumique calculée avec l’équation de Vdovenko-Ryazanov et celle mesurée et la variation d’activité d’eau du mélange.

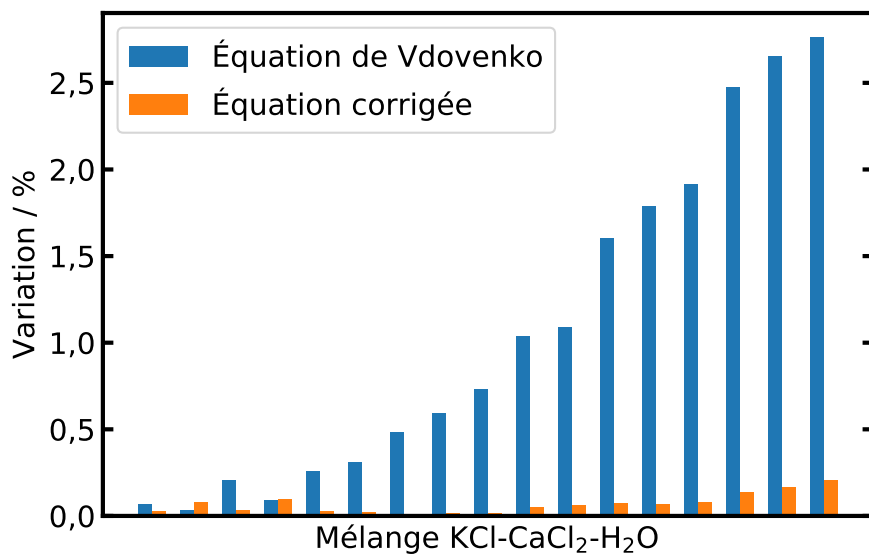


FIGURE 2.10 – Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange KCl/CaCl₂/H₂O.

2.5.2.3.b L'exemple de $KCl-MgCl_2$.

Pour le mélange $KCl/MgCl_2/H_2O$, les masses volumiques à différentes proportions proviennent de Kumar et coll.[104] Les données binaires du chlorure de potassium proviennent de Hamer et Wu pour la molalité[15] et d'Ostroff et coll.[101] pour la masse volumique. En ce qui concerne le chlorure de magnésium, les molalités proviennent de Goldberg[105] et les masses volumiques de Kumar et coll.[104] L'écart à la simplicité a été mesuré par Kirginsteve et coll.[103]

En utilisant la même méthode que pour le mélange précédent, le tableau 2.11 et la figure 2.11 sont obtenus.

TABLEAU 2.11 – Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange $KCl/MgCl_2/H_2O$.

ρ mesuré	ρ_{mix}	ρ_{cor}	ER ρ_{mix}	ER ρ_{cor}
1,0179	1,0144	1,0180	0,34 %	0,01 %
1,0167	1,0117	1,0167	0,49 %	0,00 %
1,0157	1,0099	1,0155	0,58 %	0,02 %
1,0147	1,0089	1,0148	0,57 %	0,01 %
1,0136	1,0082	1,0138	0,53 %	0,02 %
1,0122	1,0080	1,0124	0,41 %	0,03 %
1,0107	1,0085	1,0109	0,22 %	0,02 %
1,0390	1,0338	1,0388	0,50 %	0,02 %
1,0369	1,0283	1,0366	0,83 %	0,03 %
1,0341	1,0233	1,0339	1,05 %	0,02 %
1,0321	1,0209	1,0320	1,09 %	0,00 %
1,0303	1,0196	1,0304	1,04 %	0,00 %
1,0281	1,0193	1,0283	0,85 %	0,03 %
1,0257	1,0201	1,0260	0,54 %	0,04 %
1,0243	1,0213	1,0249	0,29 %	0,05 %
1,0771	1,0673	1,0767	0,91 %	0,03 %
1,0724	1,0561	1,0721	1,52 %	0,03 %
1,0679	1,0487	1,0679	1,80 %	0,00 %
1,0636	1,0444	1,0641	1,80 %	0,04 %
1,0590	1,0428	1,0600	1,54 %	0,10 %
1,0547	1,0435	1,0563	1,06 %	0,15 %
1,0502	1,0466	1,0524	0,34 %	0,21 %
1,1107	1,0949	1,1099	1,42 %	0,07 %
1,1033	1,0795	1,1026	2,16 %	0,06 %
1,0967	1,0714	1,0966	2,30 %	0,01 %

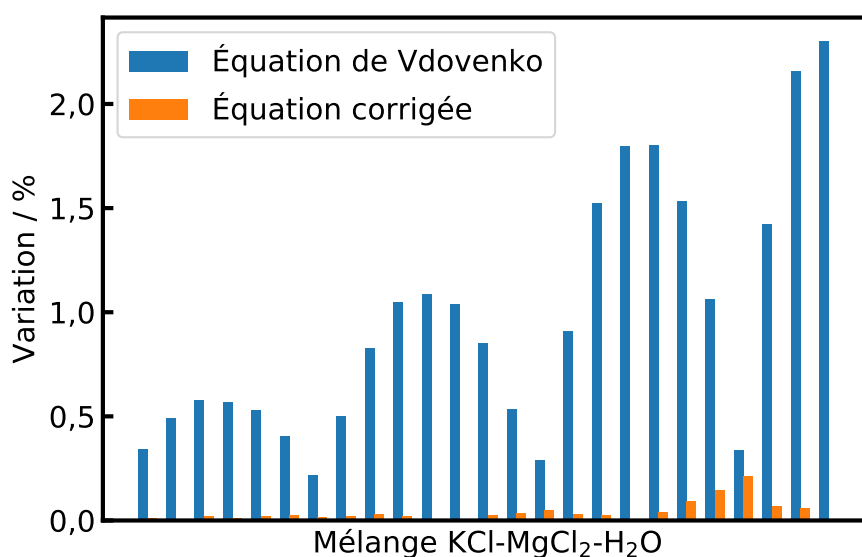


FIGURE 2.11 – Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange KCl/MgCl₂/H₂O.

Ici aussi, la différence entre les masses volumiques mesurées et calculées est fortement réduite. En moyenne, la correction est 94 fois plus précise que la formule de Vdovenko utilisée seule. La sensibilité de la méthode a pu être observée ici aussi. En effet, les masses volumiques de MgCl₂ en fonction de la concentration ont été mesurées à deux reprises et donnent des résultats différents.[104, 106] En fonction des valeurs choisies, la masse volumique calculée présente des écarts importants avec celle mesurée que ce soit avec la méthode de Vdovenko ou avec le terme correctif (différence de l'ordre de 5 %). L'utilisation de cette méthode est donc soumise à la même restriction que l'utilisation de la théorie des solutions simples pour la détermination des données binaires : il est primordial que les données binaires de l'électrolyte non étudié soient parfaitement connues.

2.5.2.3.c L'exemple de KCl-NaBr.

Pour le mélange KCl/NaBr/H₂O, les masses volumiques à différentes proportions proviennent de Kumar et coll.[107] Les données binaires du chlorure de potassium proviennent de Hamer et Wu pour la molalité[15] et d'Ostroff et coll. pour la masse volumique.[101] En ce qui concerne le bromure de sodium, les molalités proviennent de Hamer et Wu[15] et les masses volumiques de Gates et coll.[108] L'écart à la simplicité a été mesuré par Covington et coll.[109]

La différence est réduite ici par 24 en moyenne. Le tableau 2.12 reporte les résultats obtenus et la figure 2.12 compare les écarts.

TABLEAU 2.12 – Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange KCl/NaBr/H₂O.

ρ mesuré	ρ_{mix}	ρ_{cor}	ER ρ_{mix}	ER ρ_{cor}
1,0326	1,0306	1,0324	0,20 %	0,02 %
1,0687	1,0655	1,0681	0,30 %	0,06 %
1,0297	1,0270	1,0298	0,27 %	0,01 %
1,0649	1,0599	1,0643	0,47 %	0,06 %
1,0277	1,0246	1,0276	0,30 %	0,01 %
1,1985	1,1906	1,1972	0,66 %	0,11 %
1,2589	1,2494	1,2568	0,76 %	0,17 %
1,0252	1,0227	1,0254	0,25 %	0,02 %
1,1304	1,1220	1,1294	0,74 %	0,09 %
1,0606	1,0544	1,0600	0,58 %	0,06 %
1,0224	1,0207	1,0224	0,16 %	0,00 %
1,0570	1,0508	1,0567	0,59 %	0,04 %
1,0541	1,0479	1,0536	0,58 %	0,04 %
1,1865	1,1730	1,1849	1,14 %	0,13 %
1,0503	1,0453	1,0501	0,48 %	0,02 %
1,1188	1,1071	1,1178	1,05 %	0,09 %
1,2435	1,2266	1,2409	1,36 %	0,21 %
1,0458	1,0427	1,0456	0,29 %	0,02 %
1,1124	1,1004	1,1116	1,08 %	0,07 %
1,1756	1,1593	1,1741	1,39 %	0,13 %
1,1063	1,0949	1,1057	1,04 %	0,06 %
1,2261	1,2046	1,2235	1,76 %	0,21 %
1,1637	1,1465	1,1625	1,48 %	0,11 %
1,0936	1,0862	1,0933	0,67 %	0,02 %
1,2119	1,1894	1,2096	1,86 %	0,19 %
1,1530	1,1370	1,1521	1,39 %	0,08 %
1,1416	1,1289	1,1411	1,12 %	0,04 %
1,1963	1,1757	1,1946	1,72 %	0,14 %
1,1296	1,1226	1,1296	0,62 %	0,00 %
1,1819	1,1656	1,1809	1,38 %	0,09 %
1,1666	1,1574	1,1661	0,79 %	0,04 %

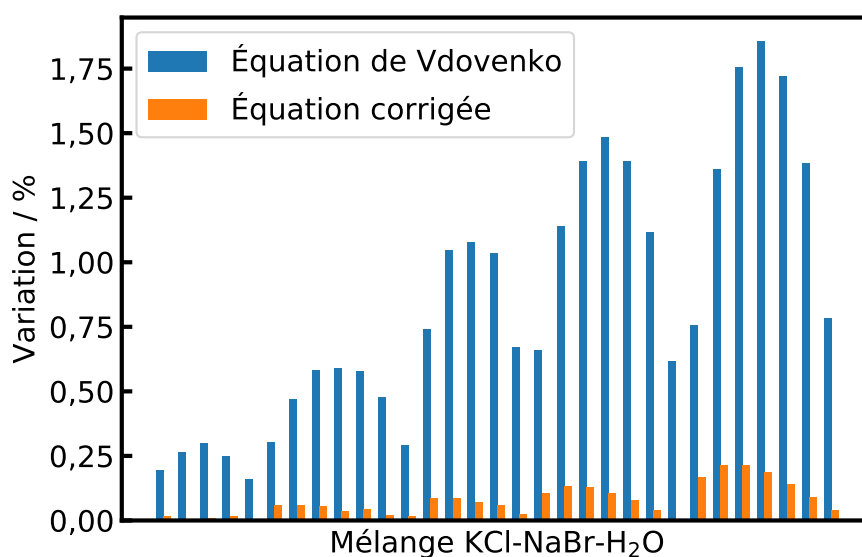


FIGURE 2.12 – Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange KCl/NaBr/H₂O.

2.5.2.3.d L'exemple de NaCl-CaCl₂.

Pour le mélange NaCl/CaCl₂/H₂O, les masses volumiques à différentes proportions proviennent de Zhang et coll.[100] Les données binaires du chlorure de sodium proviennent de Stokes et Levien pour la molalité[110] et de Gonçalves et Kestin pour la masse volumique.[111] En ce qui concerne le chlorure de calcium, les molalités proviennent de Staples et Nuttall[102] et les masses volumiques de Zhang et coll.[100] L'écart à la simplicité a été mesuré par Kirginsteven et coll.[112]

La différence ici est que le terme correcteur va utiliser le coefficient b moyen : celui-ci ne variera donc pas avec l'activité d'eau. Les résultats pour ce mélange sont donnés tableau 2.13 et figure 2.13. Si l'écart a tout de même été divisé par 11 en moyenne, le fait d'avoir considéré le coefficient b constant a pour conséquence d'augmenter la différence entre la valeur mesurée et calculée pour les solutions faiblement concentrées. En effet, le terme b étant une moyenne plutôt qu'une fonction de l'activité d'eau, il va augmenter l'erreur à faible concentration en appliquant un terme correctif trop important. De plus, à forte correction, le problème est similaire : le fait d'utiliser une valeur constante implique que plus l'activité d'eau diminue, moins la correction apportée sera suffisante. L'utilisation du coefficient moyen reste cependant intéressant si les coefficients A et B ne sont pas connus, à condition de ne pas trop s'éloigner de la gamme pour laquelle il est défini.

TABLEAU 2.13 – Correction de la formule de Vdovenko pour le mélange NaCl/CaCl₂/H₂O.

ρ mesuré	ρ_{mix}	ρ_{cor}	ER ρ_{mix}	ER ρ_{cor}
1,0014	1,0012	1,0011	0,02 %	0,03 %
1,0070	1,0075	1,0073	0,05 %	0,03 %
1,0074	1,0083	1,0081	0,09 %	0,07 %
1,0109	1,0116	1,0113	0,07 %	0,04 %
1,0218	1,0217	1,0212	0,01 %	0,06 %
1,0227	1,0226	1,0220	0,01 %	0,07 %
1,0362	1,0365	1,0356	0,03 %	0,06 %
1,0399	1,0400	1,0391	0,01 %	0,08 %
1,0617	1,0622	1,0608	0,05 %	0,09 %
1,0769	1,0777	1,0759	0,08 %	0,09 %
1,0801	1,0810	1,0791	0,09 %	0,09 %
1,0833	1,0843	1,0824	0,10 %	0,09 %
1,0942	1,0956	1,0933	0,12 %	0,08 %
1,1003	1,1019	1,0995	0,15 %	0,07 %
1,1027	1,1043	1,1018	0,15 %	0,08 %
1,1152	1,1173	1,1145	0,19 %	0,06 %
1,1244	1,1269	1,1239	0,23 %	0,05 %
1,1504	1,1538	1,1500	0,29 %	0,03 %
1,1583	1,1621	1,1581	0,33 %	0,01 %
1,1633	1,1674	1,1633	0,35 %	0,00 %
1,1708	1,1750	1,1707	0,36 %	0,01 %
1,1779	1,1826	1,1780	0,39 %	0,01 %
1,1796	1,1841	1,1795	0,38 %	0,01 %
1,1860	1,1911	1,1863	0,43 %	0,02 %
1,2028	1,2069	1,2016	0,34 %	0,10 %

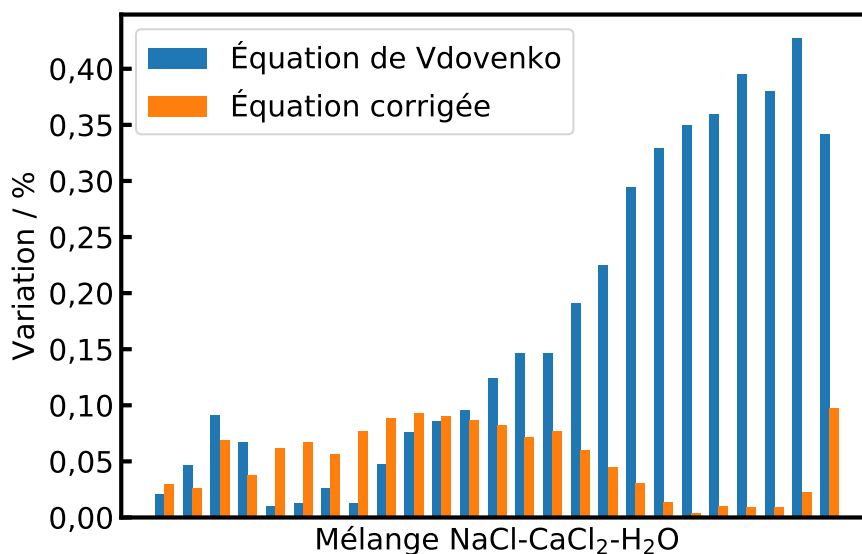


FIGURE 2.13 – Écart entre la masse volumique mesurée par rapport à la masse volumique calculée avec et sans terme correctif pour le mélange NaCl/CaCl₂/H₂O.

2.5.2.3.e Conclusion des exemples

Le tableau 2.14 compile les valeurs moyennes calculées pour les écarts entre les équations avec et sans correction. À travers ces quatre exemples, il a ainsi été montré que la correction apportée à l'équation de Vdovenko et Ryazanov permettait de calculer la masse volumique d'un mélange ne respectant pas la règle de Zdanovskii avec une grande précision. Les conditions pour résoudre cette nouvelle équation sont cependant strictes car le moindre écart dans les données expérimentales peut avoir d'importantes répercussions dans le résultat final. Il est ainsi recommandé de bien définir le paramètre b venant corriger l'équation. L'équation devient d'autant plus intéressante que le mélange présente un écart à la règle de Zdanovskii important : alors que les écarts relatifs de l'équation corrigée sont à peu près constants, ceux pour l'équation sans correction présentent un écart important entre deux catégories.

TABLEAU 2.14 – Différence de l'écart relatif (ER) moyen pour chaque mélange étudié en fonction de l'utilisation ou non du terme correctif de l'équation de Vdovenko et Ryazanov.

Mélanges ternaires	ER moyen ρ_{mix}	ER moyen ρ_{cor}	Catégorie (Chen et coll.)
KCl/CaCl ₂ /H ₂ O	1,063 %	0,067 %	B
KCl/MgCl ₂ /H ₂ O	0,967 %	0,040 %	B
KCl/NaBr/H ₂ O	0,854 %	0,075 %	B
NaCl/CaCl ₂ /H ₂ O	0,172 %	0,053 %	A

2.5.2.3.f Application au système RuNO(NO₃)₃/HNO₃/H₂O.

Maintenant qu'une équation permet de déterminer la masse volumique d'un mélange à partir de la masse volumique binaire de ces constituants, il est possible de déterminer la masse volumique binaire du nitrate de ruthénium nitrosyle en suivant le même raisonnement que pour ZSR *inverse*.

Une fois développée, l'équation de Vdovenko et Ryazanov corrigée est la suivante :

$$\rho_{cor} = \frac{M_1 m_1 + M_2 m_2 + 1}{\frac{m_1}{m_1^{bi}} \frac{M_1 m_1^{bi} + 1}{\rho_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} \frac{M_2 m_2^{bi} + 1}{\rho_2^{bi}}} - (A + B a_w) \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.10)$$

En isolant l'une des masses volumiques binaires, l'équation précédente devient :

$$\rho_1^{bi} = \frac{\frac{m_1}{m_1^{bi}} (M_1 m_1^{bi} + 1)}{\frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + 1}{\rho + (A + B a_w) \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} - \frac{m_2}{m_2^{bi}} \frac{M_2 m_2^{bi} + 1}{\rho_2^{bi}}} \quad (2.11)$$

Tous les paramètres de l'équation (2.11) étant connus depuis que le diagramme isopiétique est complet, il est possible de calculer ρ_{Ru}^{bi} . Les masses volumiques corrigées des points expérimentaux sont présentées dans le tableau 2.15 et y sont comparées aux valeurs calculées sans correction.

TABLEAU 2.15 – Masse volumique des solutions aqueuses de nitrate de ruthénium(III) nitrosyle obtenue soit par mesure pour les solutions binaires, soit par calcul pour les mélanges ternaires. Pour les valeurs déterminées à partir de mélanges ternaires, la masse volumique sans correction (ρ_{mix}) est donnée pour comparaison.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\rho_{cor} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{mix} / \text{g cm}^{-3}$
0,313	1,0615	–
0,645	1,1246	–
1,272	1,2345	–
6,195	1,7536	1,4841
7,239	1,8416	1,5872
10,291	2,0235	1,8952
13,503	2,1697	2,0742
17,405	2,2779	2,1840

La différence entre les masses volumiques calculées avec ou sans correction est plus importante que les différences observées précédemment avec les autres mélanges car les concentrations en jeu ici sont bien plus élevées. Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'écart est d'autant plus important que la proportion entre les deux électrolytes tend vers 50 %. Ce comportement est cohérent avec le diagramme isopiétique où l'écart le plus important est observé lorsque la proportion de chaque électrolyte est la plus importante.

Il est désormais possible d'obtenir la masse volumique pour toute molalité en cherchant une équation qui permet d'ajuster les résultats expérimentaux. Ces résultats sont représentés en figure 2.14.

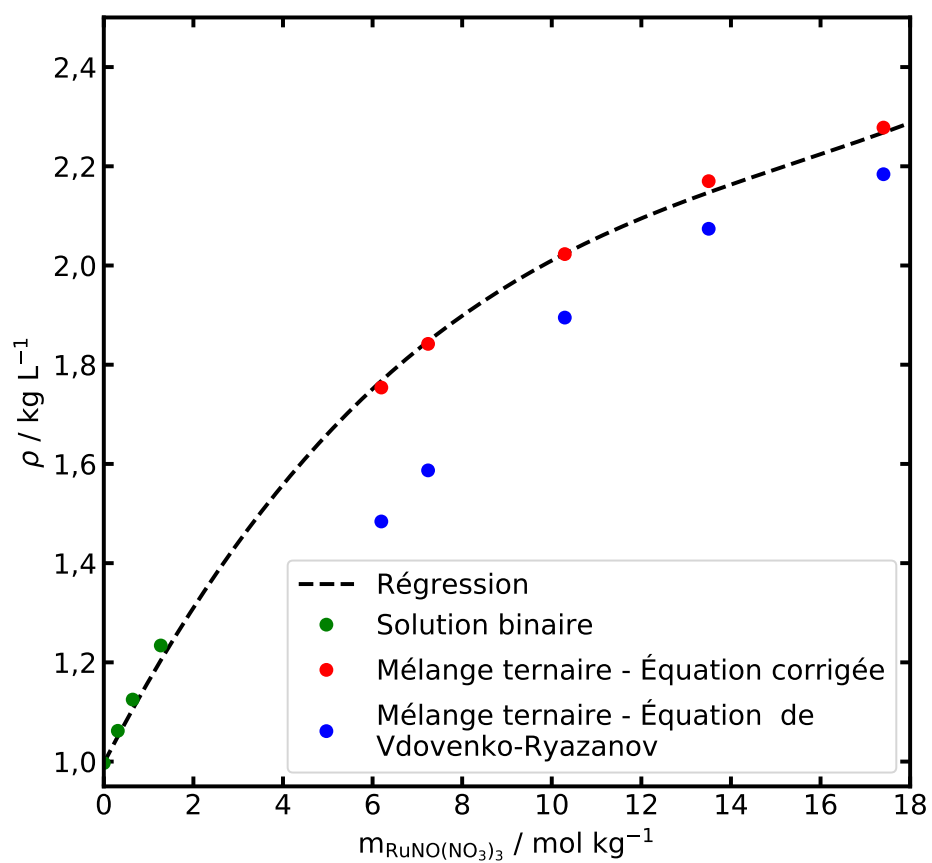


FIGURE 2.14 – Masse volumique de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ en fonction de la molalité. La masse volumique obtenue avec l'équation de Vdovenko est ajouté pour comparaison.

2.5.2.3.g Calcul du volume molaire partiel

Maintenant que la masse volumique est connue pour toute la gamme de molalité visée pour les mélanges binaires de nitrate de ruthénium nitrosyle, il est possible de déterminer le volume molaire partiel du nitrate de ruthénium nitrosyle à partir de la loi de masse volumique (la démonstration pour arriver à cette équation est donnée en annexe V) :

$$V_{m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}} = \frac{M_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}\rho - \rho'(1 + m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}M_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3})}{\rho^2} \quad (2.12)$$

où $V_{m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}}$ est le volume molaire partiel en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, $m_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}$ est la molalité de l'électrolyte en mol kg^{-1} , $M_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}$ est la masse molaire du nitrate de ruthénium nitrosyle (soit $317,09 \times 10^{-3} \text{kg mol}^{-1}$), ρ est la masse volumique de la solution en kg m^{-3} et ρ' est la dérivée de ρ par rapport à la molalité.

La variation du volume molaire partiel par rapport à la molalité est disponible en figure 2.15. Deux régimes y sont observés : un premier à faible concentration où le volume molaire partiel est élevé et un second à forte concentration qui est plus constant. Le fort volume molaire partiel observé à faible concentration semble indiqué que la solution est diluée avec des ions relativement libres impliquant que la valeur du volume molaire partiel est proche la somme des volumes partiels de tous les ions présents en solution. Pour ce qui est du comportement à forte concentration, celui-ci peut être expliqué par la formation d'agrégat en raison de la forte association des ions. Cette forte association est cohérente avec le comportement observé pour l'activité d'eau qui diminue lentement avec l'augmentation de la molalité de nitrate de ruthénium nitrosyle en solution. En associant à cela la forte viscosité observée lors de la préparation des solutions, il est possible de parler de gélification pour les solutions les plus concentrées.

En solution infiniment diluée, c'est-à-dire quand la molalité tend vers 0, le volume molaire partiel est de $142,69 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$. En considérant que le volume molaire partiel de l'ion nitrate est de $34,5 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$, selon la convention où $V_{m_{\text{H}_2\text{O}}} = -5,4 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$, [113] un volume molaire partiel de $39,19 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ est obtenu pour l'ion RuNO^{3+} .

À partir de la masse molaire partielle du nitrate de ruthénium nitrosyle, il est également possible de calculer celle de l'eau. Son comportement est représenté en figure 2.15. Il apparaît que le volume molaire partiel peut être considéré constant pour toute la gamme de molalité connue (variation entre 17 et $22 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$). La hausse observée à forte concentration peut s'expliquer par les approximations de la méthode d'ajustement utilisée (NIST) : aucun point au-delà de 18 mol kg^{-1} n'étant connu, cela combiné au faible nombre de point connu, l'équation finale est fortement dépendante de ce dernier point et peut donc présenter un écart plus important au comportement réel.

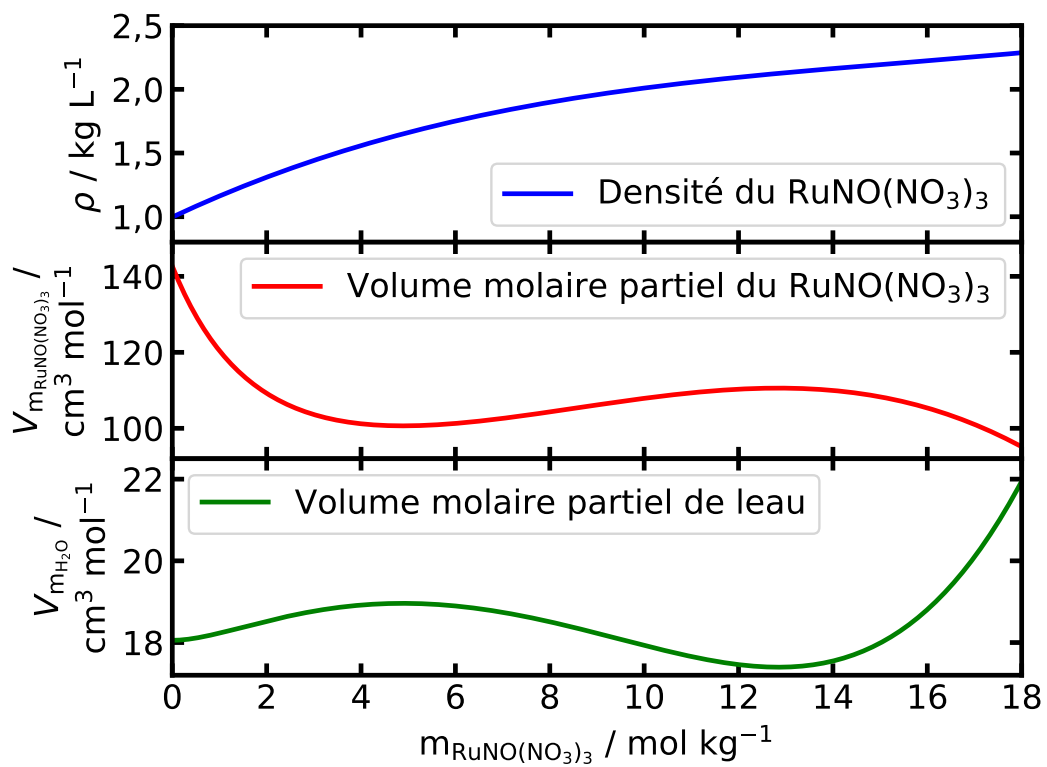


FIGURE 2.15 – Masse volumique du nitrate de ruthénium nitrosyle et volume molaire partiel du nitrate de ruthénium nitrosyle et de l'eau en fonction de la molalité.

2.5.3 Fin de l'acquisition : calcul du coefficient osmotique et du coefficient d'activité

Une fois la molalité binaire du nitrate de ruthénium nitrosyle connue pour les solutions ternaires, il est possible de poursuivre la détermination des données binaires avec le couple (m, ϕ) puis le couple (m, γ) via l'utilisation des équations du NIST (voir figure 2.16).

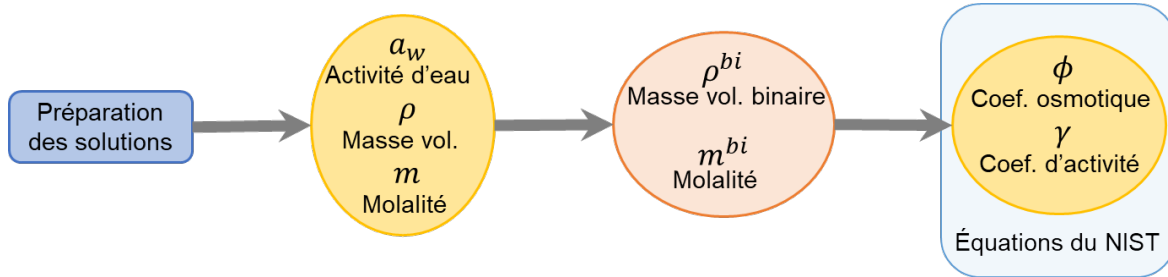


FIGURE 2.16 – Schéma pour l'acquisition des données binaires. La partie détaillée dans cette section est indiquée par le rectangle bleu.

Le coefficient osmotique est directement calculé selon l'équation suivante :

$$\phi = \frac{\ln(a_w)}{m\nu M_{H_2O}} \quad (2.13)$$

Puis, à partir des valeurs de ϕ obtenues, les coefficients ajustables de l'équation du NIST peuvent être calculés :

$$\phi = 1 - \left\{ \frac{A_{DH} \cdot |z^+ \cdot z^-|}{I a^3} \left[(1 + a\sqrt{I}) - 2 \ln(1 + a\sqrt{I}) - \frac{1}{1 + a\sqrt{I}} \right] - \frac{1}{2}bm - \frac{2}{3}cm^2 - \frac{3}{4}dm^3 - \frac{4}{5}em^4 \right\} \quad (2.14)$$

Pour rappel, ces cinq coefficients sont calculés grâce à l'utilisation d'un programme réalisant un ajustement par la méthode des moindres carrés (plus de détails sont disponibles en annexe IV). Les paramètres déterminés lors de l'ajustement sont donnés dans le tableau 2.16 et un aperçu de cet ajustement est disponible figure 2.17.

TABLEAU 2.16 – Paramètres ajustables pour l'équation du NIST.

a	b	c	d	e
0,85	-0,2832938	0,0258975	-0,0012552	0,0000233

Si les points provenant des solutions ternaires sont bien ajustés, les points provenant des solutions binaires présentent un décalage plus important. Il est en effet difficile d'ajuster cette équation à faible concentration car une faible variation de l'activité d'eau à ces concentrations entraîne une importante variation sur la valeur du coefficient osmotique.

Une fois les paramètres connus, le coefficient d'activité est rapidement obtenu en utilisant la seconde équation du NIST basée sur l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\ln \gamma_x^{bi} = -\frac{A_{DH} \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}} + bm + cm^2 + dm^3 + em^4 \quad (2.15)$$

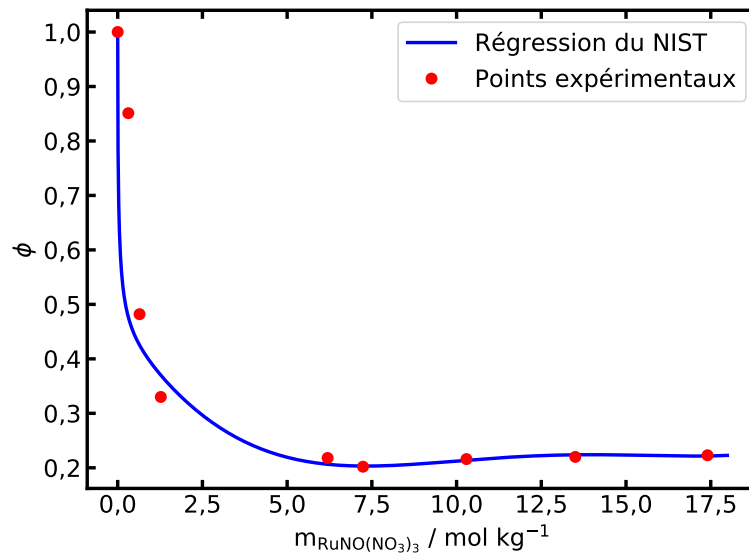


FIGURE 2.17 – Ajustement du coefficient osmotique à l'équation du NIST pour le nitrate de ruthénium nitrosyle.

Grâce aux paramètres calculés précédemment (tableau 2.16), le coefficient d'activité est calculable pour toute molalité. La figure 2.18 donne un aperçu du comportement du coefficient d'activité. Il apparaît que celui-ci est très faible ce qui signifie que le nitrate de ruthénium nitrosyle est un électrolyte très associé ce qui est une fois de plus cohérent avec les résultats précédents (activité d'eau et volume molaire partiel).

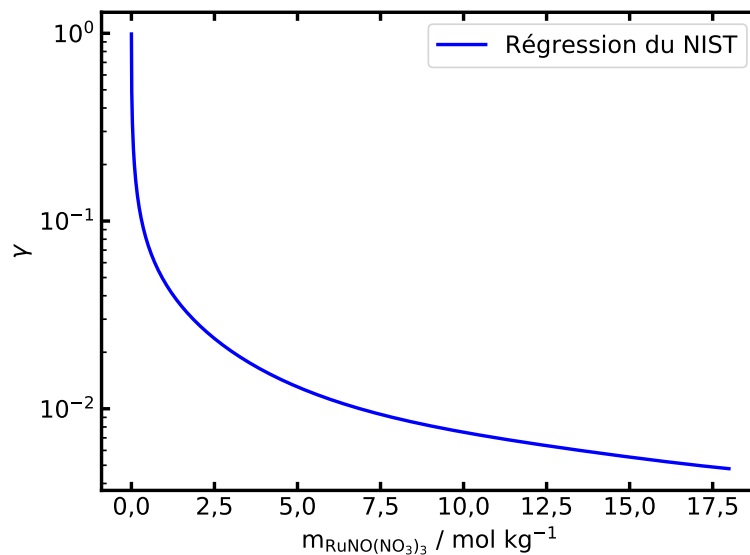


FIGURE 2.18 – Coefficient d'activité du nitrate de ruthénium nitrosyle.

2.5.4 Conclusion de l'acquisition

L'ensemble des données binaires, auquel s'ajoute la masse volumique, a maintenant été acquis pour la gamme d'activité d'eau désirée. L'ensemble de ces données est rassemblé dans le tableau 2.17.

TABLEAU 2.17 – Données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle.

m	a_w	ϕ	γ	ρ
0	1	1	1	0,9970
0,2	0,997	0,2120	0,1404	1,0315
0,4	0,994	0,2121	0,0930	1,0652
0,6	0,991	0,2122	0,0719	1,0983
0,8	0,988	0,2123	0,0593	1,1306
1	0,985	0,2124	0,0508	1,1622
1,5	0,977	0,2127	0,0378	1,2382
2	0,970	0,2130	0,0302	1,3100
2,5	0,962	0,2133	0,0252	1,3778
3	0,955	0,2135	0,0216	1,4416
3,5	0,948	0,2138	0,0190	1,5017
4	0,940	0,2141	0,0169	1,5583
4,5	0,933	0,2144	0,0153	1,6114
5	0,926	0,2146	0,0140	1,6612
6	0,911	0,2152	0,0120	1,7516
7	0,897	0,2158	0,0106	1,8308
8	0,883	0,2163	0,0095	1,8998
9	0,869	0,2169	0,0087	1,9600
10	0,855	0,2174	0,0080	2,0126
12	0,828	0,2185	0,0070	2,0997
14	0,801	0,2196	0,0062	2,1709
16	0,775	0,2207	0,0056	2,2360
18	0,750	0,2218	0,0051	2,3048

Maintenant que les données sont acquises, la méthode KMT va être utilisée pour comparaison. Le but de cette démarche est de voir si les données binaires obtenues présentent un comportement similaire aux autres électrolytes de la littérature.

2.6 Comparaison des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle avec la méthode de Kusik-Meissner-Tester

Pour les valeurs du coefficient d'activité correspondant aux points expérimentaux et calculées avec l'équation du NIST, une valeur du paramètre q de l'équation KMT a été ajustée. Selon Kusik, Meissner et Tester, chaque électrolyte possède un paramètre qui lui est propre. C'est

pourquoi, si le nitrate de ruthénium nitrosyle suit un comportement similaire à celui de la majorité des électrolytes, le même paramètre devrait être trouvé pour les différentes molalités.

Les différents paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau 2.18. Il apparaît que celui-ci est quasiment constant à forte concentration. La forte variation observée pour les premiers points peut être expliquée par le fait que la méthode KMT est peu précise à faible concentration. En effet, les différentes courbes formant l'abaque sont presque confondues pour $m < 1 \text{ mol kg}^{-1}$. Ainsi, seuls les points provenant des solutions ternaires seront utilisées pour la détermination du paramètre moyen. Lorsque q est constant, cela signifie que l'équation KMT permet de représenter la variation du coefficient d'activité sur une large gamme de concentration. Contrairement à l'équation du NIST, il est d'ailleurs possible d'estimer des valeurs du coefficient d'activité au-delà de la gamme étudiée.

TABLEAU 2.18 – Paramètre q pour l'équation KMT.

m	$\log \Gamma_{exp}$	q
0,313	-0,32	12,24
0,645	-0,39	-0,60
1,272	-0,46	-0,56
6,195	-0,64	-0,48
7,239	-0,66	-0,48
10,291	-0,70	-0,46
13,503	-0,73	-0,45
17,405	-0,76	-0,45

Avec le tableau 2.18, le paramètre q moyen peut être calculé pour obtenir une même équation pour le nitrate de ruthénium nitrosyle pour toute la gamme de concentration étudiée : $q = -0,46$. En utilisant ce coefficient, le coefficient d'activité est ensuite recalculé pour les molalités des solutions expérimentales. Ces nouvelles valeurs de γ_{KMT} vont ainsi pouvoir être comparées au γ_{NIST} . Cette comparaison est faite dans la figure 2.19 à partir des données du tableau 2.19.

TABLEAU 2.19 – Comparaison des coefficients d'activité calculés avec l'équation de KMT ou du NIST.

m	Γ_{cal}	γ_{KMT}	γ_{NIST}	Diff
0,313	0,4895	0,1173	0,1080	7,9 %
0,645	0,4228	0,0756	0,0685	9,4 %
1,272	0,3622	0,0475	0,0428	10,0 %
6,195	0,2308	0,0123	0,0117	5,3 %
7,239	0,2202	0,0107	0,0103	3,8 %
10,291	0,1981	0,0078	0,0079	1,1 %
13,503	0,1828	0,0061	0,0064	4,8 %
17,405	0,1700	0,0049	0,0052	6,5 %

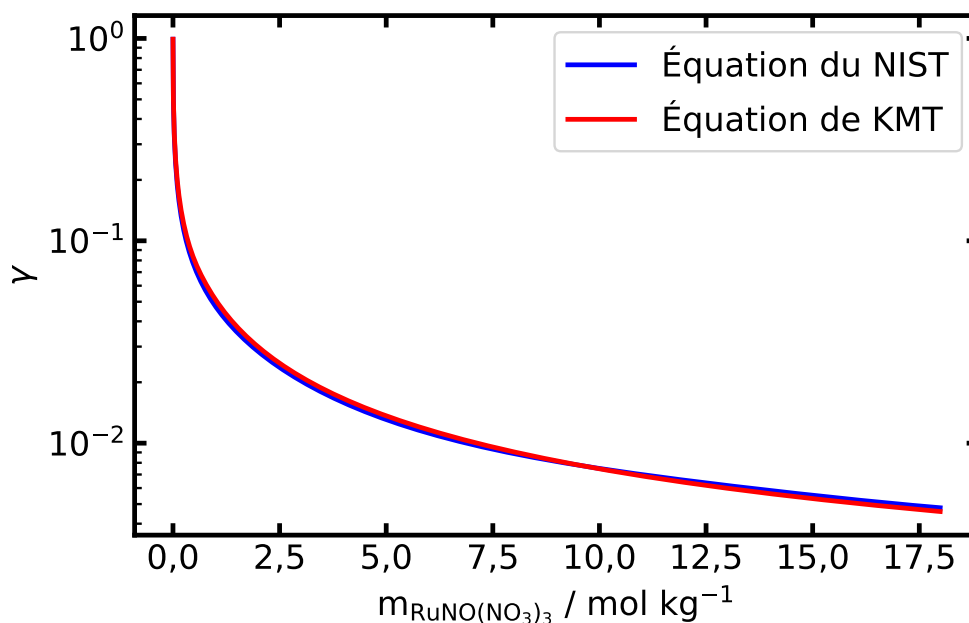


FIGURE 2.19 – Différence entre le coefficient d'activité calculé avec l'équation du NIST ou celle de KMT.

Comme expliqué précédemment la différence entre les deux valeurs de γ est plus importante pour les solutions à faible molalité en raison du manque de précision de la méthode KMT pour ces concentrations. Le comportement du coefficient d'activité calculé avec KMT reste tout de même très proche de celui du NIST ce qui signifie que le comportement du nitrate de ruthénium nitrosyle est similaire au comportement des autres électrolytes. Il est ainsi possible de trouver des électrolytes ayant un paramètre q proche de celui du nitrate de ruthénium nitrosyle. Le placement du nitrate de ruthénium nitrosyle sur l'abaque est donné en figure 2.20.

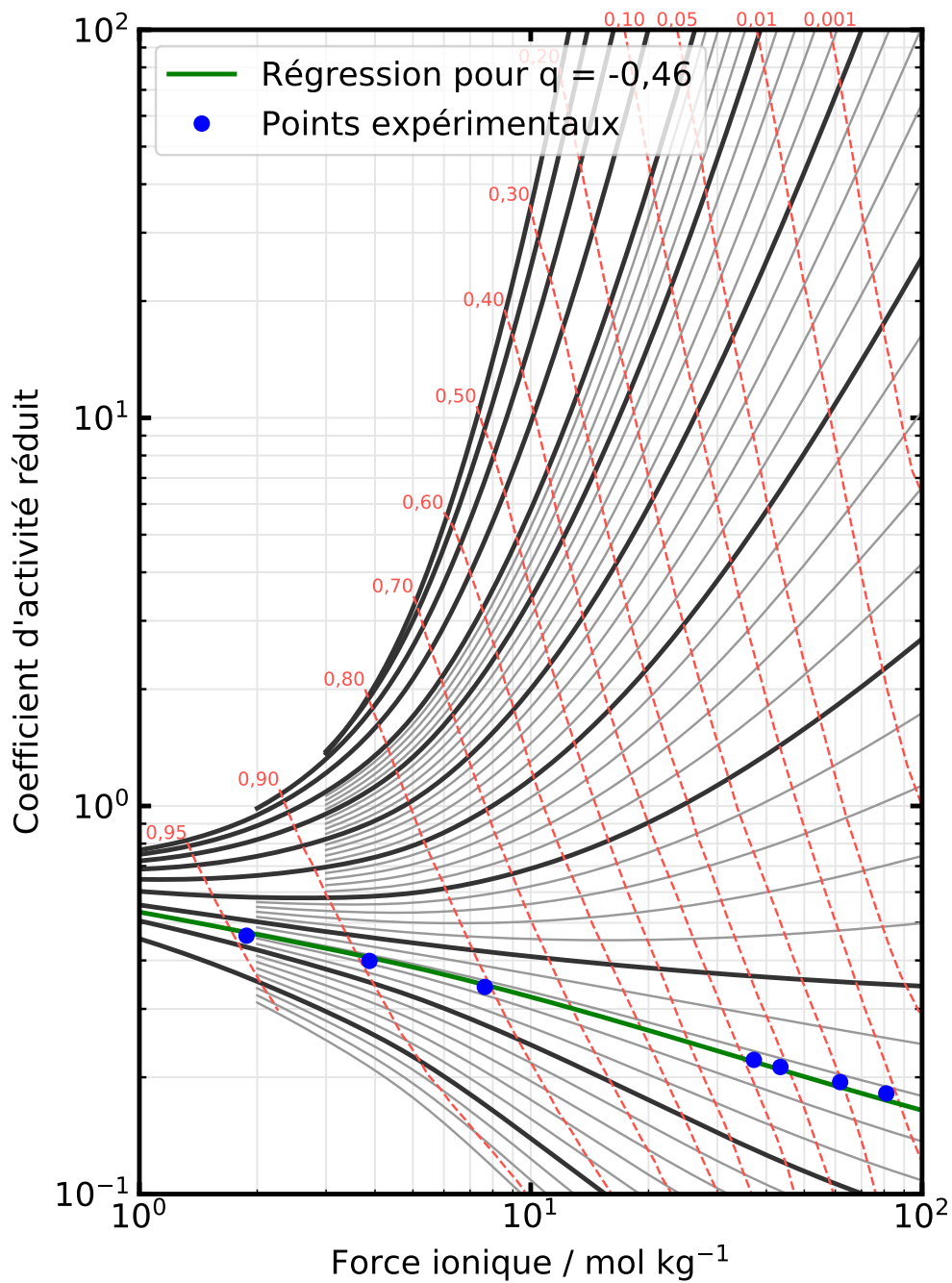


FIGURE 2.20 – La variation du coefficient d'activité réduit du nitrate de ruthénium nitrosyle représentée sur l'abaque KMT.

2.7 Comparaison à d'autres électrolytes

En raison de la difficulté à obtenir les données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle, il a parfois été envisagé d'utiliser des analogues afin d'obtenir les données binaires pour les concentrations supérieures à la limite de solubilité de façon indirecte. Le choix de ces analogues aurait été fait en se basant sur les quelques points connus. Il y avait alors deux choses connues pour le sel de ruthénium :

- l'activité d'eau décroissait très lentement (comparée à beaucoup d'autres électrolytes de la littérature),
- le coefficient d'activité atteignait des valeurs très faibles (toujours en comparaison avec la littérature).

La lente décroissance de l'activité d'eau ainsi que le faible coefficient d'activité indiquaient que le nitrate de ruthénium nitrosyle était un électrolyte fortement associé. Le premier analogue utilisé a donc été l'acide phosphorique qui a également l'avantage d'être un électrolyte du même type que le nitrate de ruthénium nitrosyle (1-3). Avec l'utilisation de l'acide phosphorique, il est apparu (en négligeant les écarts au comportement simple) que le coefficient osmotique était continuellement décroissant avec l'augmentation de la molalité. Des électrolytes au comportement similaire ont donc été recherchés. C'est le cas par exemple des nitrites d'alcalin.

Cependant, aucun électrolyte ne semblait convenir parfaitement, le comportement du nitrate de ruthénium nitrosyle étant trop atypique. Pour l'activité d'eau par exemple, aucun autre électrolyte ne semble décroître aussi lentement sur une gamme de molalité aussi étendue.

Au final, c'est grâce à la méthode KMT que les meilleurs électrolytes ont pu être trouvés (bien que cela signifie également que les données binaires sont déjà connues). Ainsi, en comparant avec l'abaque proposé par Kusik, Meissner and Tester, deux électrolytes semblent avoir un comportement similaire : le CuSO_4 et le ZnSO_4 . Il faut cependant faire attention à une chose : si le comportement à faible molalité semble le même, des différences vont rapidement apparaître à cause du fait que ces électrolytes appartiennent à un type différent de celui du nitrate de ruthénium nitrosyle. De plus, les données binaires de ces électrolytes ne sont connues que pour une gamme restreinte (sans doute pour des raisons de solubilité). À l'heure actuelle, aucun électrolyte ne semble présenter un comportement similaire pour toute la gamme étudiée.

2.8 Le nitrate de ruthénium nitrosyle, un électrolyte fortement associé

Comme pointé dans les parties précédentes, les résultats obtenus s'accordent à dire que le nitrate de ruthénium nitrosyle est un électrolyte fortement associé même à forte concentration. Cela a été prouvé par différentes observations lors de l'acquisition des données binaires.

- L'activité d'eau diminue lentement lorsque la molalité augmente.
- Le coefficient d'activité est extrêmement faible.
- Le volume molaire partiel est constant à forte concentration.

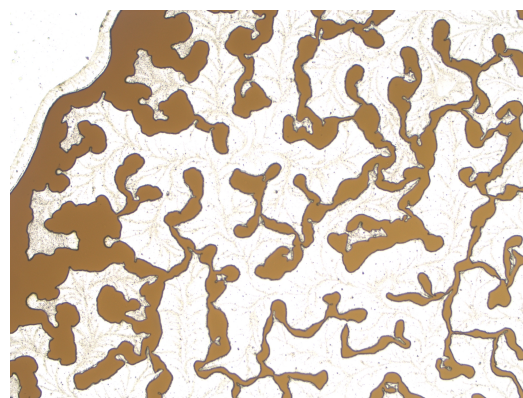
Ces éléments peuvent également expliquer le comportement du nitrate de ruthénium nitrosyle observé lors de la préparation des solutions. En effet, la forte association de l'électrolyte permet d'expliquer pourquoi une solution de nitrate de ruthénium nitrosyle est aussi visqueuse. Comme expliqué lors du calcul du volume molaire partiel (section 2.5.2.3.g), il est possible de parler de gélification pour les solutions de nitrate de ruthénium nitrosyle. En prenant en compte les informations de la littérature, cette gélification pourrait être liée à la fraction polymérisée des solutions de nitrate de ruthénium nitrosyle observée par Kitayevitch.[69]

Lors de la préparation des solutions, ces dernières étaient observées au microscope optique pour vérifier ou non la présence de cristaux. Après chauffage, il a été observé un comportement

singulier : un phénomène semblable à du démouillage a été observé sur les plaques de verre lorsque les solutions étaient laissées plusieurs jours sur celles-ci. Ce comportement peut aussi être expliqué par la forte association de l'électrolyte. La figure 2.21 montre l'évolution de ce comportement au cours du temps. La partie jaune est la solution de nitrate de ruthénium nitrosyle, et la partie blanche est la plaque de verre. Le fait que la solution brunisse avec le temps peut signifier que celle-ci se concentre (évaporation de l'eau). Les particules en dehors des zones brunes pourraient être de très fins cristaux apparus avec l'évaporation de l'eau. Pour information, ce comportement n'est pas observé pour les mélanges ternaires.



(a) Vue microscopique à $t = 0$ h d'une solution de nitrate de ruthénium nitrosyle entre deux plaques de verre.



(b) Vue microscopique à $t = 24$ h d'une solution de nitrate de ruthénium nitrosyle entre deux plaques de verre.

FIGURE 2.21 – Évolution d'une solution de nitrate de ruthénium nitrosyle observé au microscope optique au cours du temps. Grossissement $\times 100$.

En poussant plus loin ce raisonnement, le comportement du nitrate de ruthénium nitrosyle en solution pourrait être comparé à celui de certains fluides non-newtoniens. En effet, la viscosité varie en fonction de si la solution est agitée ou non. En l'occurrence, elle diminue lorsque la solution est agitée et augmente lorsqu'elle est laissée au repos. Cette diminution de la viscosité pouvant être répétée, la solution de nitrate de ruthénium nitrosyle possède un comportement similaire à un fluide thixotrope. Ce changement de viscosité pourrait être dû à la modification de la structure des complexes formés après les réactions d'hydrolyse (perte de certaines liaisons hydrogène entre deux molécules). Si le nitrate de ruthénium nitrosyle polymérise bien à ces concentrations, c'est également cette structure qui pourrait être modifiée lorsqu'une force est exercée sur la solution. L'autre élément étayant l'hypothèse de ce comportement thixotrope est le phénomène observé au microscope. Si celui-ci peut être attribué à un comportement hydrophobe (ce qui est surprenant pour une solution contenant de l'eau), des phénomènes similaires ont été observés pour des fluides thixotropes dans la littérature.[114, 115]

2.9 Conclusion

L'utilisation de l'approche des solutions simples et plus précisément l'utilisation de l'équation de ZSR "inverse" n'avait jamais été réalisée pour des mélanges ne respectant pas le comportement simple. L'étude du nitrate de ruthénium nitrosyle a donc nécessité le développement de nouvelles méthodologies afin d'obtenir les données binaires sur la gamme d'activité d'eau désirée. Une méthodologie permettant d'extrapoler précisément les molalités binaires d'un électrolyte dans un mélange ternaire n'obéissant pas à la règle de Zdanovskii a été développée. De plus, la correction apportée à l'équation de Vdovenko et Ryazanov a permis d'obtenir l'autre donnée

manquante pour les mélanges ne possédant pas un comportement simple : la masse volumique.

Ce travail a donc permis, en plus d'obtenir les données manquantes pour le nitrate de ruthénium nitrosyle, d'étendre l'utilisation de l'équation de ZSR "inverse" pour la détermination des données binaires aux mélanges ne suivant pas un comportement simple. Ces méthodologies pourraient ainsi être utiles pour la détermination de données binaires de différents électrolytes pour lesquelles ces données sont toujours inconnues et dont la stabilité ou la solubilité ne permettent pas une détermination directe de celles-ci. Cela pourrait par exemple être le cas du nitrate de zirconium dont l'annexe VI présente les difficultés attendues.

La démarche à suivre pour une acquisition de données binaires à partir de mélanges binaires et ternaires se présentera ainsi comme présentée dans la figure 2.22.

La robustesse de la méthode d'acquisition via l'utilisation de l'équation de ZSR "inverse" a également été consolidée en utilisant la méthode KMT pour vérifier la cohérence des résultats obtenus.

Concernant le nitrate de ruthénium nitrosyle, les données binaires ont été obtenues pour une gamme d'activité d'eau de 1 à 0,75 comme désiré pour répondre aux besoins du modèle développé pour simuler le procédé PUREX. Les différents paramètres ainsi obtenus sont regroupés dans la figure 2.23. Ces résultats ont mis en évidence le caractère insolite de cet électrolyte notamment en ce qui concerne son côté extrêmement associé.

Les données ainsi obtenues pourront être utilisées pour consolider le modèle actuellement développé.

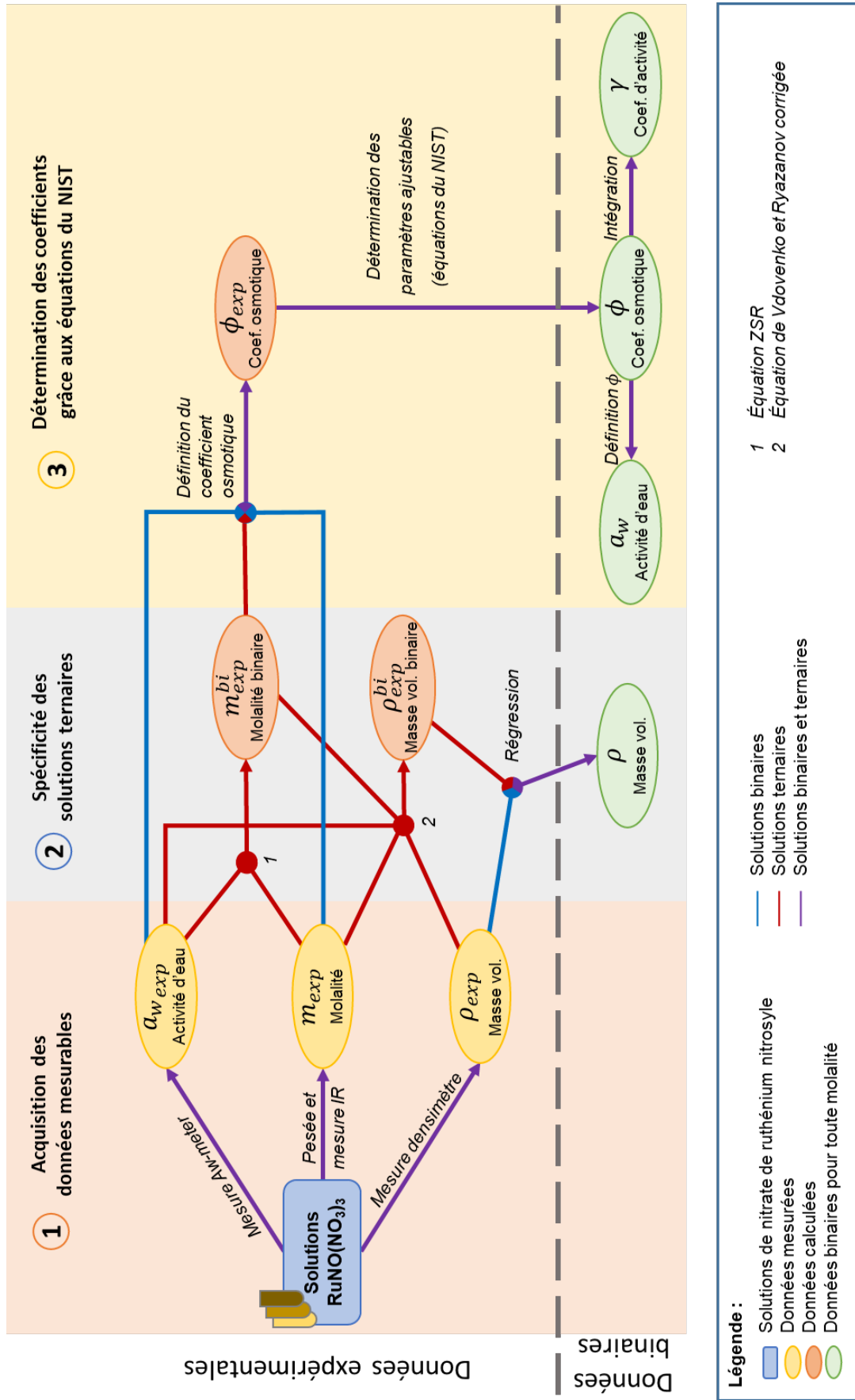


FIGURE 2.22 – Démarche complète pour l'acquisition de données binaires

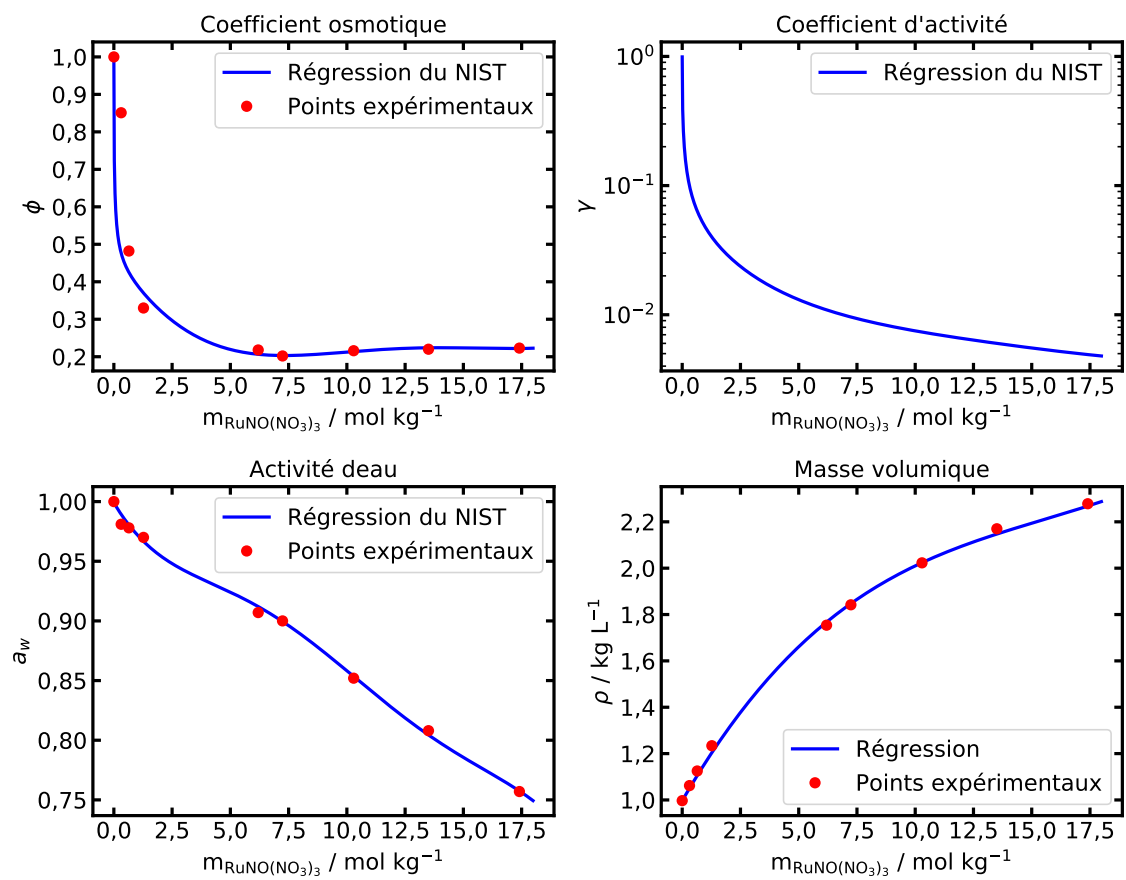


FIGURE 2.23 – Compilation des résultats obtenus pour le nitrate de ruthénium nitrosyle.

Chapitre 3

Étude bibliographique de la spéciation de l'acide nitrique dans les phases organiques

3.1 Généralités

L'acide nitrique a été choisi pour les différentes opérations du procédé PUREX pour sa capacité à dissoudre les différents éléments présents dans le combustible irradié tout en ne restant pas trop corrosif pour les installations dont les matériaux ont été faits de telle sorte à résister aux fortes acidités (aciers inoxydables, alliages de zirconium et de titane...).

La gamme de concentration dans laquelle l'acide nitrique est utilisé s'étend de solutions diluées à 0,01 M à des solutions concentrées allant jusqu'à 6 M. Ainsi de l'étape de dissolution jusqu'à la vitrification, l'acide nitrique va venir conditionner les différentes étapes du procédé. Il joue par exemple un rôle essentiel lors de l'étape de partition de l'uranium et du plutonium grâce à ses propriétés d'oxydo-réduction.[3]

Lorsqu'il est dilué en solution aqueuse, l'acide nitrique se comporte comme un acide fort en étant presque totalement dissocié (pour des concentrations inférieures à 2 M).[116] Il est considéré entièrement dissocié pour des concentrations inférieures à 10^{-2} mol L⁻¹. Au-delà, l'acide nitrique est partiellement dissocié selon la réaction suivante :



Afin de pouvoir modéliser le comportement de l'acide nitrique, il est donc important de connaître les différentes formes d'acide nitrique présentes en solution. En effet, même dans les solutions aqueuses diluées d'acide nitrique, il persiste des incertitudes quant à la nature des espèces présentes, certains auteurs considérant la paire d'ion $[\text{H}^+ \cdots \text{NO}_3^-]$ en plus du HNO_3 et des 2 ions H^+ et NO_3^- . [117-119]

Ce phénomène de dissociation a été largement étudié pour des solutions binaires notamment par spectroscopie Raman, méthode permettant une bonne estimation des ions nitrates libres pour le calcul du coefficient de dissociation (α) dont l'équation est la suivante :

$$\alpha = \frac{[\text{NO}_3^-]_{\text{libre}}}{[\text{HNO}_3]_{\text{total}}} \quad (3.2)$$

Cependant, à cause de l'ancienneté de certains travaux, certains résultats peuvent être remis en question à cause de la simplicité des méthodes utilisées : utilisation de la loi de Debye-

Hückel[120] uniquement valide pour des solutions diluées ou les données binaires de l'acide nitrique de Davis[36] dont la nécessité de les recalculer a été montrée par Charrin.[121]

À partir de 11 M, l'acide nitrique réagit avec l'eau, d'autres molécules d'acide nitrique ou l'oxygène de l'air pour former de nouvelles espèces telles que HNO_2 , NO_2^+ , NO ou encore NO_2 . [118]

La liste des espèces ainsi que leur état physique pouvant être obtenues à partir de l'acide nitrique sont présentées table 3.1.

TABLEAU 3.1 – Liste des différentes espèces azotées.[122]

Nom	Formule chimique	État physique (25 °C, 1 atm)
Acide nitrique	HNO_3	liquide pur ou dissous
Ion nitrate	NO_3^-	dissous
Ion nitronium	NO_2^+	dissous
Anhydride nitrique	N_2O_5	gaz
Dioxyde d'azote	NO_2	gaz ($T_{\text{eb}} = 21,4\text{ °C}$)
Tétraoxyde d'azote	N_2O_4	gaz ($T_{\text{eb}} = 21,4\text{ °C}$)
Anhydride nitreux	N_2O_3	gaz
Acide nitreux	HNO_2	dissous
Ion nitrite	NO_2^-	dissous
Ion nitrosonium	NO^+	dissous
Ion nitroacidium	H_2NO_2^+	dissous
Monoxyde d'azote	NO	gaz
Protoxyde d'azote	N_2O	gaz
Acide hypoazoteux	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	dissous
Ion hypoazotite	NO^-	dissous
Azote	N_2	gaz

3.2 Systèmes $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ /extractant/diluant : étude de l'extraction de l'acide nitrique et de l'eau

3.2.1 L'extraction de l'acide nitrique et de l'eau par le TBP

Depuis les années 60, de nombreuses recherches ont été menées afin de définir la spéciation de l'acide nitrique dans les phases organiques TBP/diluant. Pour beaucoup, ces études consistaient à faire varier la concentration en acide nitrique d'une phase aqueuse binaire et proposer des complexes permettant de représenter l'extraction de l'acide en phase organique. Ces études se sont donc principalement basées sur les isothermes d'extraction de l'acide et de l'eau.

Ainsi les concentrations en eau et en acide nitrique ont été mesurées pour différents systèmes $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{diluant}$ avec des pourcentages de TBP allant de 1 à 100 % dans différents diluants comme l'octane, le kérosène ou le *n*-dodécane. Sur les figures 3.1 et 3.2, les différents diluants utilisés sont :

- le *n*-dodécane (*n*-DD) pour Ochkin[123] et Prasanna,[124]
- l'hexane pour Olander,[125]
- le kérosène (OK) ou des dérivés pour Burns,[126] Davis[127, 128] et Alcock,[129]

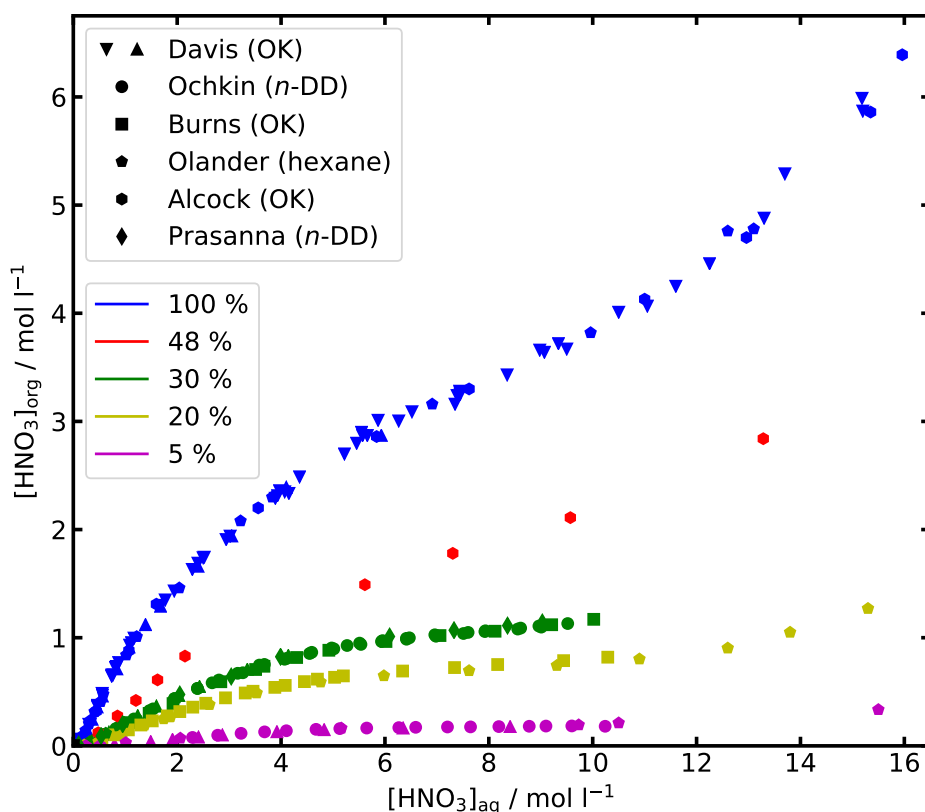


FIGURE 3.1 – Extraction de l’acide nitrique en phase organique pour différentes proportions de TBP (en %) en fonction de l’acidité nitrique en phase aqueuse. Données obtenues à partir des données de la littérature.[123-129]

– le *n*-octane pour Charizia.[130]

Dans les figures 3.1 et 3.2, le fait que les données acquises par chaque auteur pour une proportion donnée de TBP ne présentent que peu d’écart entre elles signifie que le diluant choisi n’influence pas significativement l’extraction de l’acide nitrique ou de l’eau quelle que soit la concentration d’acide en solution. Il est intéressant de noter que, bien que la quantité d’acide extraite varie selon le pourcentage de TBP en solution (3.1), toutes les courbes possèdent un profil semblable (point d’inflexion à environ 9 M en phase aqueuse) laissant penser que les mêmes phénomènes se produisent dans tous ces mélanges. La même conclusion peut être faite pour l’eau (3.2) où un minimum est présent pour environ 9 M d’acide nitrique en phase aqueuse. Pour des solutions à faible concentration d’acide nitrique, la quantité d’eau en solution augmente légèrement. Ce comportement est visible pour des concentrations allant jusqu’à 2 M : l’eau intervient donc dans la spéciation de l’acide nitrique.

L’analyse de ces courbes permet également d’envisager quels complexes peuvent se former. En effet, pour une acidité comprise entre environ 1 et 9 M en phase aqueuse, la quantité d’acide nitrique en phase organique augmente pendant que la quantité d’eau diminue : cela implique la présence d’un complexe non hydraté. Par la suite, au-delà de 9 M en phase aqueuse, les quantités d’acide et d’eau augmentent : cela implique la présence d’un complexe hydraté de la forme $\text{TBP}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$.

En prenant en compte le ratio $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]$, un changement de comportement est visible pour un ratio 1:1 entre la concentration en TBP et celle d’acide nitrique en phase organique. En effet, à la stœchiométrie, un point d’inflexion est présent indiquant qu’à partir de ce point de

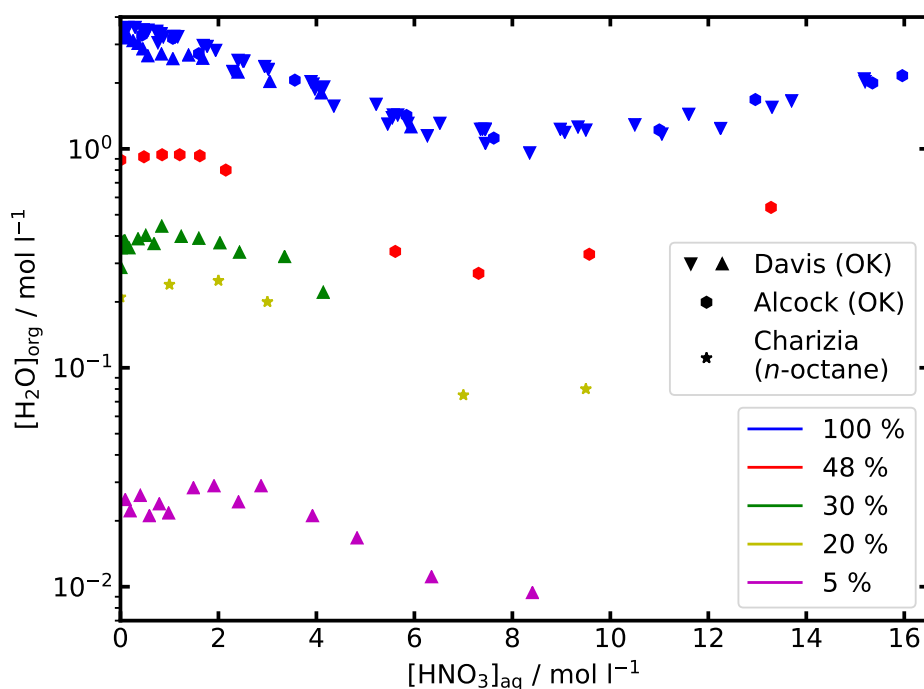


FIGURE 3.2 – Extraction de l’eau en phase organique pour différentes proportions de TBP (en %) en fonction de la quantité d’acide nitrique en phase aqueuse. Données obtenues à partir des données de la littérature.[127-130]

plus en plus d’acide nitrique est extrait : il y a donc un changement de spéciation au moment où l’acide nitrique devient majoritaire. Ainsi en comparant les deux graphiques 3.1 et 3.2, il apparaît qu’au-delà de 9 M d’acide en phase aqueuse, l’extraction de l’eau et de l’acide nitrique augmente et donc qu’un complexe différent se forme à partir de cette concentration.

3.2.2 Comparaison de différents extractants pour l’extraction de l’acide nitrique

Bien que le TBP soit l’extractant qui ait été choisi pour le procédé PUREX, de nombreuses études se sont intéressées à d’autres molécules phosphorées. Dans la famille des dérivés phosphorés, il existe quatre groupes différents selon le nombre de groupement alkoxy (P-O-R) autour du phosphore :

- les phosphates (trois groupements alkoxy),
- les phosphonates (deux groupements alkoxy),
- les phosphinates (un groupement alkoxy),
- les phosphines (aucun groupement alkoxy).

L’influence du nombre de chaînes alkoxy sur l’extraction de l’acide nitrique a été déterminée par Annam et coll. Pour cela, ils ont préparé plusieurs extractants dans lesquels les groupements alkoxy reliés au phosphore ont été remplacés par leur équivalent en chaînes alkyl.[131] Leurs résultats sont regroupés en figure 3.3. Ainsi, en conservant des chaînes alkyl semblables (des chaînes hexyl dans le cadre du travail d’Annam et coll.), il est apparu que moins il y a de liaison oxygène autour du phosphore (et donc plus de liaison P-C), meilleure est l’extraction de l’acide. La raison de l’augmentation de l’extraction de l’acide nitrique (et des métaux en général) est lié à l’augmentation de la basicité du groupement. En effet, l’oxygène de la liaison P=O va

devenir de plus en plus basique avec la disparition des groupements alkoxy. C'est l'effet inducteur donneur (+I) du carbone directement lié au phosphore qui permet cette variation de la basicité augmentant la densité d'électron de la fonction P=O sur le phosphore et chargeant également l'oxygène de la même façon. Cet effet est tout particulièrement visible pour les phosphinates et les phosphines. Par conséquent, l'extraction de l'acide ou de métaux par ces molécules est trop importante pour le procédé PUREX. Cela explique pourquoi les phosphates et les phosphonates ont fait l'objet davantage d'études.

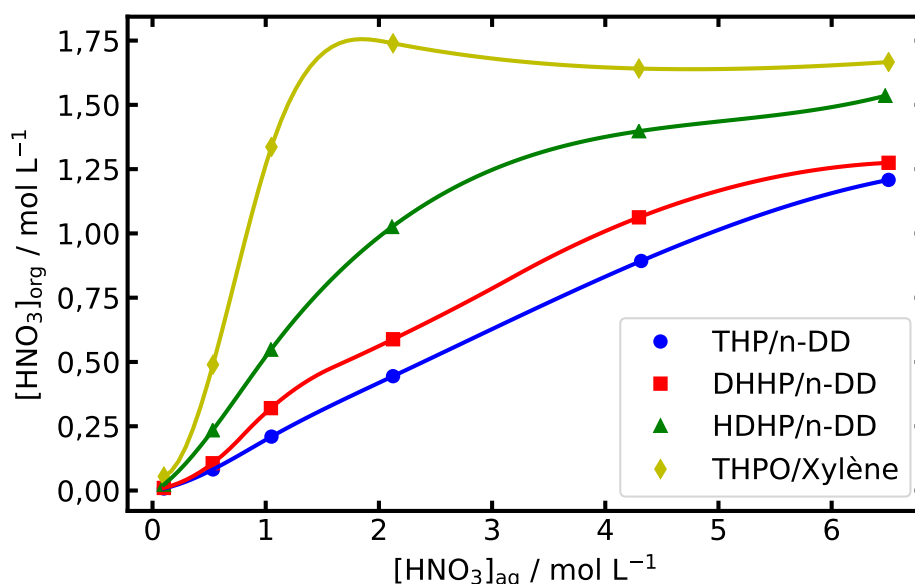


FIGURE 3.3 – Influence de la liaison alkoxy sur l'extraction de l'acide nitrique.[131]

Ces deux familles (phosphates et phosphonates) ont d'ailleurs souvent été étudiées et comparées afin de voir l'influence de l'ajout d'une chaîne alkyl sur l'extraction de l'acide nitrique dans le but de trouver une molécule pouvant servir dans un procédé d'extraction.[131-138] À partir de cette idée, différentes études ont montré que les phosphonates ont tendance à extraire davantage aussi bien l'acide nitrique que les autres composés présents en solution que les espèces phosphates correspondantes.[132, 139, 140] Dans l'étude d'Annam et coll., un changement du groupe alkylé lié directement au phosphore influe sur l'extraction de l'acide nitrique.[132] En fonction de la force de l'effet inducteur de ce groupement, l'acide nitrique sera extrait de façon plus ou moins importante comme le montre la figure 3.4. Ainsi, un effet inductif donneur +I important permettra une meilleure extraction de l'acide.

Dans l'étude d'Annam et coll., les espèces comparées sont diluées dans deux solvants différents dont l'influence sur l'extraction de l'acide nitrique est jugée négligeable (figure 3.4). Ces espèces sont :

- le TBP (servant de témoin),
- le DBDECP : Dibutyl *N,N*-diéthylcarbamoyl phosphonate,
- le DBPhP : Dibutylphenyl phosphonate,
- le DBCyHeP : Dibutylcyclohexyl phosphonate,
- le DBHeP : Dibutylhexyl phosphonate.

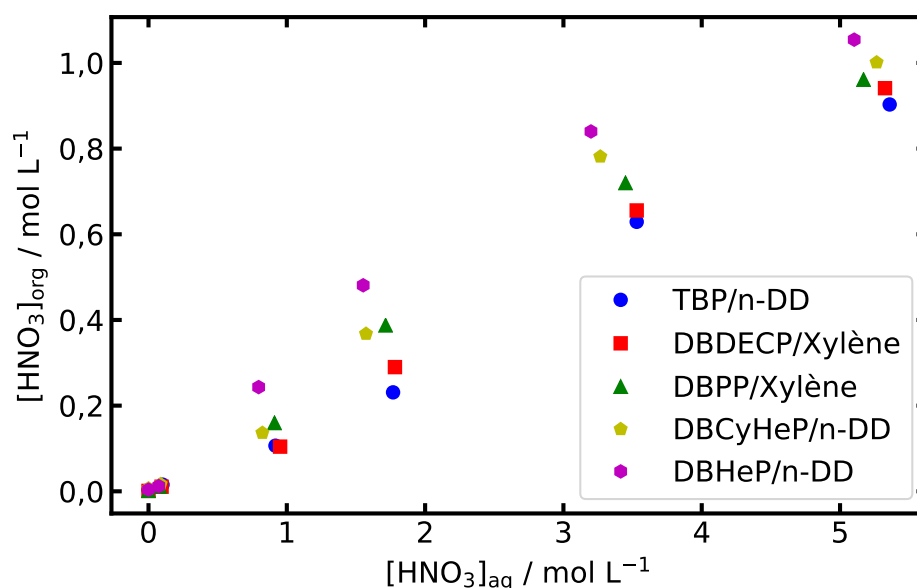


FIGURE 3.4 – Différence d'extraction entre les phosphates et les phosphonates. Retracer à partir des données d'Annam et coll.[132]

Cette différence d'extraction est cependant négligeable lorsque les groupements alkoxy et alkyl ont des chaînes carbonées similaires comme dans l'étude de Rao et coll. où les auteurs comparent le comportement de deux phosphonates, le DABP (diamylbutyl phosphonate) et le DAAP (diamylamyl phosphonate), avec le TBP.[137] L'effet inducteur d'un carbone de plus sur la molécule n'a que peu d'influence sur l'extraction de l'acide nitrique.

Enfin, l'influence de la taille des groupements alkyl des alkoxy a aussi été étudiée au sein des phosphates. Dans une étude faite par Prasanna, une comparaison est faite entre les molécules de TBP, de TiAP (tri-*iso*-amyl phosphate) et TsBP (tri-*sec*-butyl phosphate) comme représenté en figure 3.5.[124] Il a ainsi été montré que la forme des chaînes alkyl de l'alkoxy, en longueur comme en ramification, n'affecte pas de façon significative l'extraction de l'acide ou de l'eau. Ce résultat est intéressant car cela signifie que la partie jouant un rôle dans l'extraction est majoritairement liée à la fonction phosphate plus qu'à la structure complète de la molécule. La prise en compte des chaînes alkoxy dans la spéciation de l'acide nitrique ne sera donc pas nécessaire.

Toutes les études menées aussi bien sur les phosphates que les autres dérivés phosphorés ont montré que l'extraction de l'acide nitrique était un élément à prendre en compte afin d'optimiser les étapes d'extraction. Lors de ces études, il apparaît alors clairement que l'extraction de l'acide nitrique reste un élément à prendre en compte afin d'optimiser les étapes d'extraction. Toutefois, seul le TBP sera étudié dans la suite de ce travail car l'utilisation d'extractants différents pourrait modifier la spéciation de l'acide avec l'apparition de nouveaux complexes. Ainsi, même si certaines liaisons seraient plus visibles car plus fortes, rien ne prouverait qu'elles appartiennent à des complexes similaires à ceux présents dans le TBP. Il faut cependant noter que ces travaux auront permis d'identifier le rôle négligeable du diluant et des chaînes alkoxy dans la spéciation de l'acide nitrique. Cela permettra ainsi de simplifier les modèles proposés.

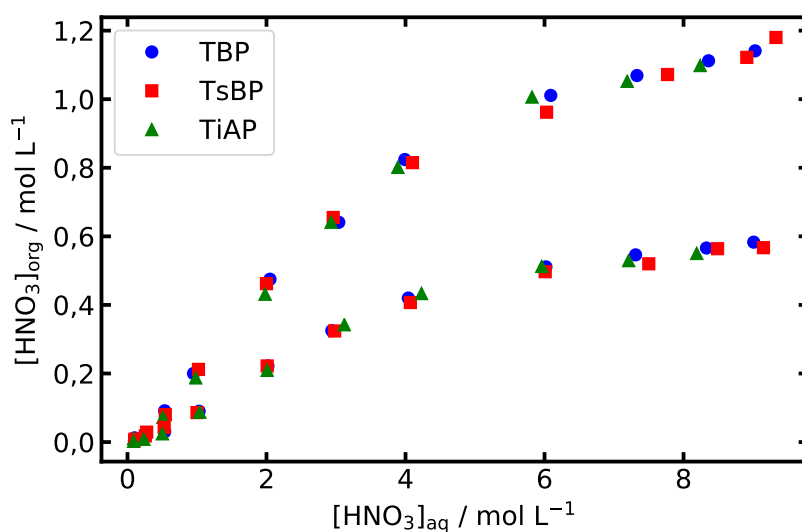


FIGURE 3.5 – Étude de l'influence des groupements alkyl du phosphate sur l'extraction de l'acide nitrique à 15 % et 30 % en extractant dans le *n*-dodécane.[124]

3.2.3 Influence de la température sur l'extraction de l'acide nitrique

Un autre paramètre important qui a été étudié est la température. Si son influence est connue sur l'extraction des éléments comme l'uranium, moins d'études ont été menées pour regarder son influence sur l'extraction de l'acide nitrique. Récemment, Sahoo a ainsi étudié l'influence de la température sur les coefficients de distribution de l'uranium et de l'acide nitrique dans le TiAP sur une plage de température allant de 293 K à 333 K.[141] Ses résultats, présentés figure 3.6, montrent que, quelle que soit la température, l'extraction de l'acide nitrique reste identique pour une concentration en acide en phase aqueuse donnée (contrairement à ce qui a pu être observé pour l'uranium ou d'autres métaux).

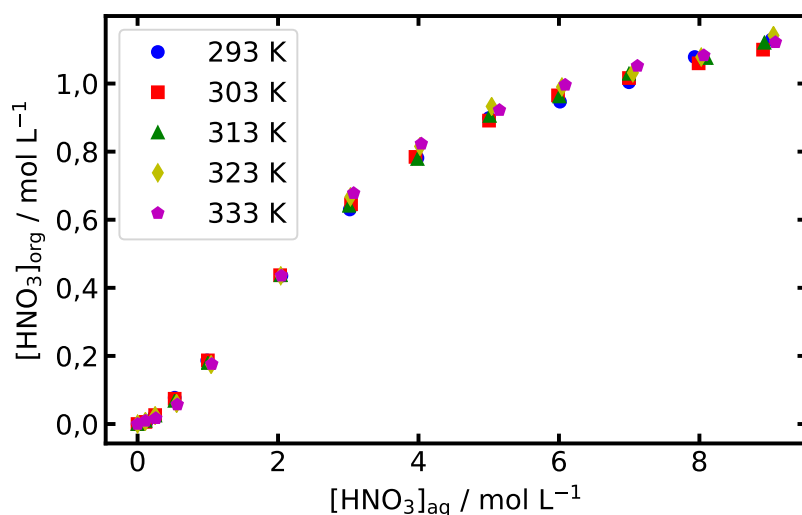


FIGURE 3.6 – Influence de la température sur l'extraction de l'acide nitrique dans le 1,1 M TiAP/*n*-dodécane.[141]

3.2.4 Conclusion de l'étude de l'extraction de l'acide nitrique et de l'eau par différents extractants

Dans cette section l'influence de l'extractant et du diluant sur l'extraction de l'acide nitrique a été observé. Les principales conclusions qu'il est possible de tirer pour la spéciation de l'acide nitrique en phase organique sont les suivantes :

- le choix du diluant n'a que peu d'influence sur l'extraction,
- la proportion de TBP par rapport au diluant ne semble pas avoir d'influence sur la spéciation mais seulement sur les quantités extraites,
- la spéciation de l'acide nitrique n'est pas dépendante de la taille des groupements alkoxy,
- c'est la basicité de l'oxygène de la P=O qui permet d'extraire l'acide nitrique et l'eau.

Dans la suite de ce travail, c'est le système TBP/HNO₃/H₂O/diluant qui sera étudié. Dans un premier temps, via une approche de modélisation puis, dans un second temps, via différentes méthodes d'analyse.

3.3 L'apport de la modélisation pour la détermination de la spéciation de l'acide nitrique en phase organique

Ces 100 dernières années de nombreux chercheurs ont tenté de déterminer la spéciation de l'acide nitrique en phase organique en proposant différents solvates regroupés dans le tableau 3.2. Toutefois, nombre d'entre eux ont été proposés sans avoir été clairement identifiés expérimentalement. Il est en effet délicat d'observer les liaisons faibles présentes entre les molécules en solution.

Dans la littérature, deux types d'études se distinguent. La première est basée sur un choix plus ou moins arbitraire de complexes présents en phase organique dont les différentes concentrations sont données selon la capacité de ces complexes à représenter les données expérimentales (les isothermes d'extraction de l'acide et parfois de l'eau). L'inconvénient de cette méthode est qu'il est possible d'obtenir un résultat satisfaisant même lorsqu'un complexe erroné est proposé. La seconde méthode utilise une approche mathématique mise en place afin de pallier l'inconvénient de la méthode précédente. Ainsi, les complexes sont choisis les uns après les autres afin de correspondre aux données expérimentales en commençant par la spéciation à faible concentration. Ainsi lorsque le modèle commence à dévier des résultats expérimentaux, un nouveau complexe est ajouté mathématiquement. L'inconvénient de cette méthode est que, même si les complexes choisis sont cohérents par rapport aux données expérimentales, ils ne sont basés sur aucune réalité physique ou chimique.

De nombreuses hypothèses ont été faites sur la façon dont l'acide nitrique est extrait par le TBP. S'il a longtemps été expliqué par un phénomène de solvation, des recherches plus récentes parlent désormais de paires d'ions[142-144] ou de micelles inverses[145] bien que l'existence de ces dernières soit remise en question.[146]

Parmi les complexes proposés, seul un fait l'unanimité : TBP·HNO₃. Deux autres complexes sont également souvent présents (sous leur forme hydratée ou non selon la prise en compte de l'eau lors de l'étude) : (TBP)₁·(HNO₃)₂·(H₂O)_{0 ou 1} et (TBP)₂·(HNO₃)₁·(H₂O)_{0 ou 1}. Les autres complexes étant sous la forme (TBP)_x·(HNO₃)_y·(H₂O)_z. D'autres ont aussi pu être écartés car peu probable comme le dimère TBP-TBP en raison de la très faible interaction entre 2 molécules de TBP face à une interaction entre une molécule de TBP et d'acide nitrique ou d'eau.[144] Enfin, un complexe proposé par Mokili et Dannus diffère des autres car il ne possède pas de molécule de TBP.[147] Le complexe est en effet formé de seulement une molécule d'acide nitrique et d'une molécule d'eau. Selon les auteurs, à forte concentration d'acide nitrique, la phase organique se comporte de telle sorte que l'acide et l'eau puissent y pénétrer sans former de liaison avec la

molécule extractante.

TABLEAU 3.2 – Stœchiométries proposées lors de l'extraction de l'acide et de l'eau par le TBP.

$x.y.z$	0.1.1	1.0.1	1.1.0	1.1.1	1.2.0	1.2.1	1.3.1	1.4.0
Damiani 1959[148]		✓	✓	✓		✓		
Shuler 1960[149]		✓	✓	✓		✓	✓	✓
Rozen 1982[150]			✓	✓		✓	✓	
Sergievsikii 1982[151]			✓		✓			
Shaekers 1986[152]			✓		✓			
Chaiko et Vandegrift 1988[153]			✓		✓			
Blaylock et Tedder 1989[154]			✓					
Mokili et Dannus 1995[147]	✓	✓	✓		✓			
Naganawa 1997[144]		✓	✓	✓				
Hlushak 2011[155]		✓	✓	✓				
$x.y.z$	2.0.2	2.0.4	2.1.0	2.1.1	2.1.3	2.2.3	3.0.6	3.1.4
Damiani 1959[148]								
Shuler 1960[149]								
Rozen 1982[150]								
Sergievsikii 1982[151]			✓					
Shaekers 1986[152]			✓					
Chaiko et Vandegrift 1988[153]			✓					
Blaylock et Tedder 1989[154]		✓		✓	✓	✓		
Mokili et Dannus 1995[147]				✓				
Naganawa 1997[144]	✓			✓			✓	✓
Hlushak 2011[155]	✓			✓			✓	✓

Parmi les stœchiométries proposées dans le tableau 3.2, seules les méthodes de Naganawa et Hlushak sont basées sur une détermination mathématique des complexes. Les autres auteurs proposent une spéciation en se basant sur un jeu de complexes à ajuster avec les isothermes d'extraction de l'acide nitrique et parfois de l'eau.

En fonction des méthodes de calcul utilisées, deux auteurs proposant les mêmes complexes peuvent arriver à des spéciations différentes en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique.

Des graphiques donnant la répartition des différents complexes présents en phase organique selon les auteurs sont présentés figures 3.7 à 3.11 à la fin de cette section.

Après analyse des courbes, certaines spéciations présentent des similitudes.

- Pour Damiani[148] et Shuler,[149] seul le groupement $(\text{TBP})(\text{H}_2\text{O})$ existe en l'absence d'acide nitrique. Pour ceux n'ayant pas pris en compte l'eau dans leur étude, c'est le TBP pur qui est la seule espèce présente comme dans le cas de Chaiko et Vandegrift[153] (dans le cas de Shuler,[149] le TBP libre est l'espèce majoritaire mais côtoie le complexe $(\text{TBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$).
- Toutes les études s'accordent sur la formation du complexe $(\text{TBP})(\text{HNO}_3)$ dès la présence d'acide nitrique en phase organique. De plus, la concentration maximale est également

atteinte au même moment ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ mol L}^{-1}$) pour les travaux de Damiani, Shuler, Blaylock et Chaiko et Vandegrift.

- Le complexe $(\text{TBP})(\text{HNO}_3)_2$ est également proposé dans plusieurs études. Selon les études, il apparaît pour des concentrations d'acide nitrique en phase aqueuse comprises entre 4 et 6 mol L^{-1} . L'augmentation de la concentration de ce complexe coïncide en général avec la diminution de concentration du complexe $(\text{TBP})(\text{HNO}_3)$ (Damiani, Shuler et Chaiko et Vandegrift).
- Un complexe présentant à la fois une molécule d'acide nitrique et une molécule d'eau est également proposé plusieurs fois ($(\text{TBP})(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})$). Il apparaît par exemple dans les études de Damiani et Shuler où il est présent dès les faibles acidités.
- Enfin, des complexes avec plusieurs molécules de TBP sont proposées dans les études de Blaylock et Naganawa. Ces derniers sont cependant présents à des concentrations moindres que les complexes avec une seule molécule de TBP.

Cependant, certaines études proposent des résultats de spéciations totalement différents.

- Seuls Naganawa et Hlushak proposent des complexes possédant trois molécules de TBP ainsi que des complexes regroupant plus de huit molécules au total ($(\text{TBP})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ et $(\text{TBP})_3(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$).
- Blaylock ne prend en compte qu'un seul complexe avec une seule molécule de TBP ($(\text{TBP})(\text{HNO}_3)$) qui vient remplacer le TBP libre avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique. Les autres complexes, possédant tous deux molécules de TBP, étant relativement minoritaires.
- Shuler propose des complexes possédant de plus en plus de molécules d'acide nitrique avec l'augmentation de la concentration de ce dernier. Ainsi des complexes avec trois puis quatre HNO_3 apparaissent à très forte acidité ($(\text{TBP})(\text{HNO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{TBP})(\text{HNO}_3)_4$). Ceci a pour conséquence la diminution des concentrations des espèces avec seulement un ou deux acides nitriques.

En plus de ces spéciations basées sur des complexes, d'autres formes de complexation sont parfois considérées dans la littérature. C'est le cas par exemple de Stoyanov et coll. qui prend en compte des complexes avec des paires d'ions.[142, 143] Il ne détaille cependant pas la composition exacte de tous ces complexes : le premier décrit possède ainsi m TBP et n H_2O avec m entre 0 et 2 et n entre 0 et 3. De la même façon le complexe en paire d'ions proposé possède q HNO_3 avec q entre 1 et 3. À l'inverse des auteurs précédents, Stoyanov se base sur des données expérimentales faites par infra-rouge pour proposer certains de ces complexes comme le $(\text{TBP})(\text{HNO}_3)$ et le $(\text{TBP})(\text{HNO}_3)_2$. La spéciation en fonction de la concentration en acide nitrique est représentée en figure 3.12.

L'ensemble de ces résultats permet de mettre en évidence le fait que peu de données expérimentales sont intégrées dans les modèles de spéciations proposés (hormis pour les isothermes d'extraction). Les différences importantes entre les études montrent effectivement qu'il est nécessaire d'avoir une meilleure connaissance des liaisons formées en phase organique afin de pouvoir justifier la présence des différents complexes. Davantage de liens entre la modélisation et des analyses expérimentales pourraient permettre de voir quelles sont les spéciations qui restent plausibles parmi celles proposées dans la littérature.

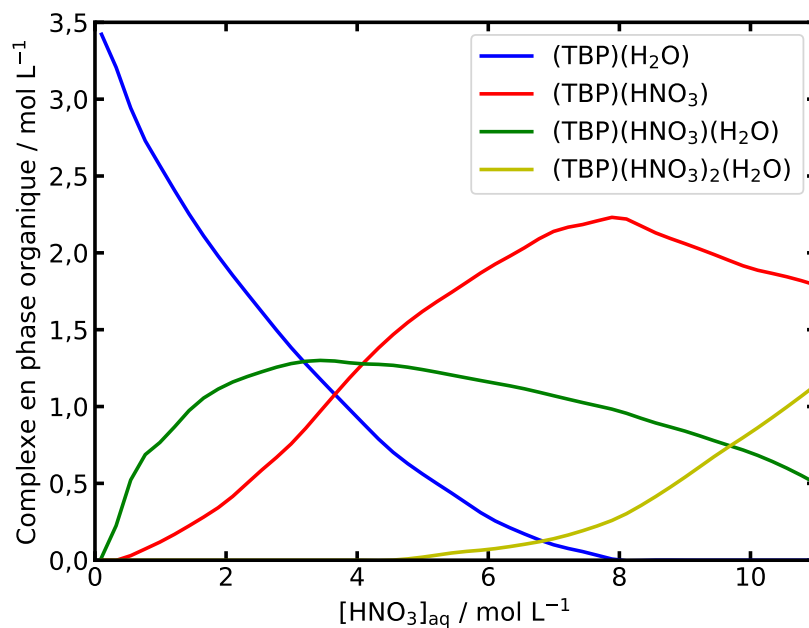


FIGURE 3.7 – Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Damiani.[148]

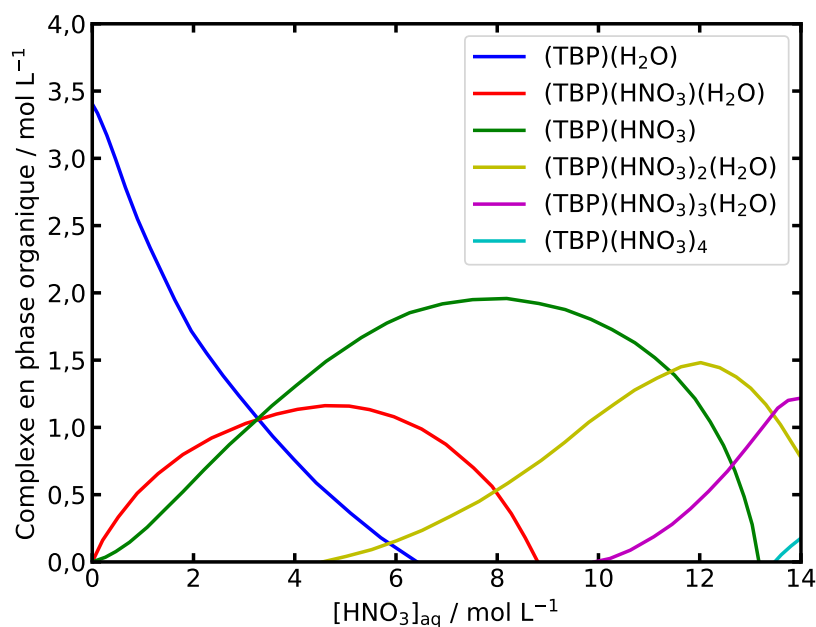


FIGURE 3.8 – Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Shuler.[149]

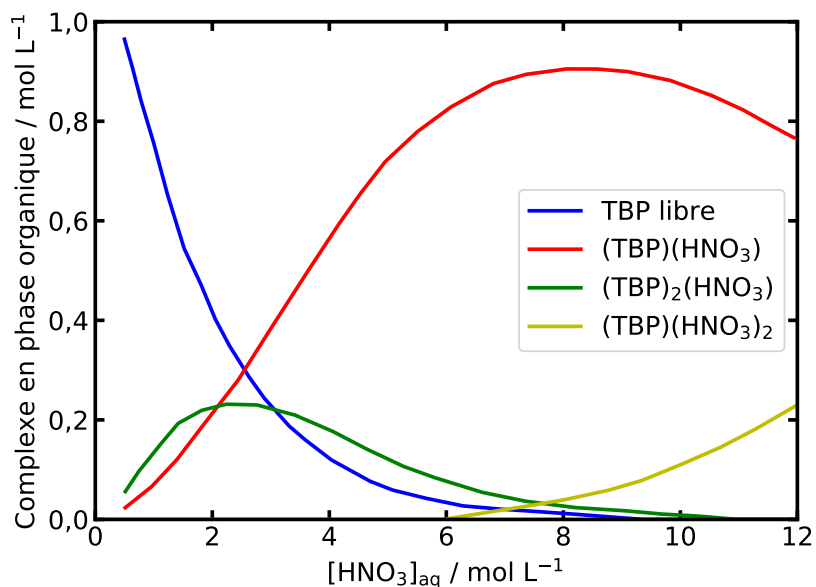


FIGURE 3.9 – Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Chaiko et Vandegrift.[153]

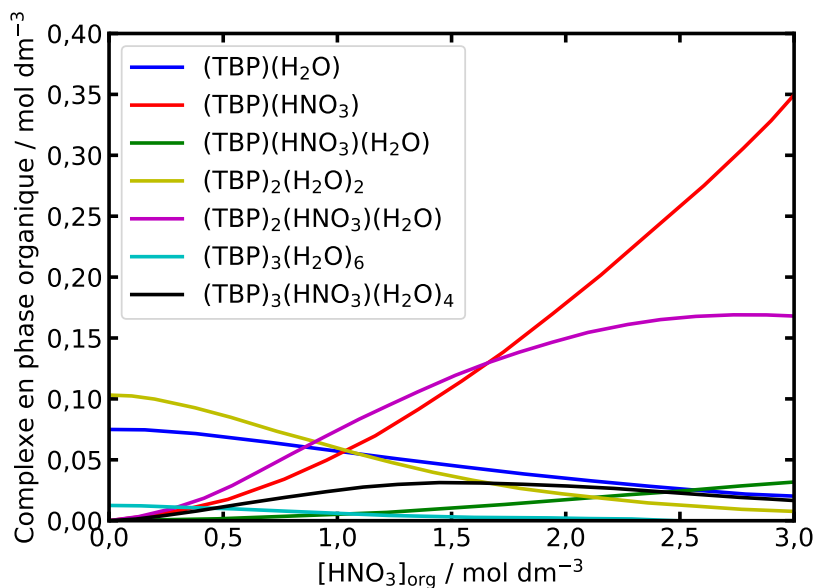
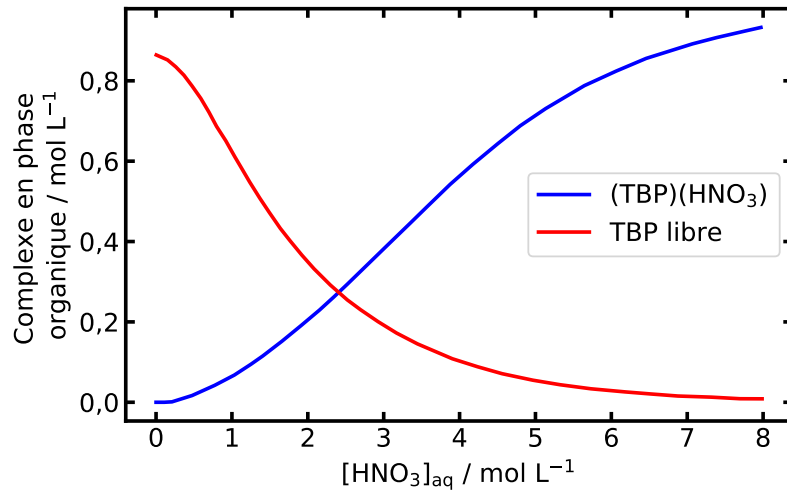
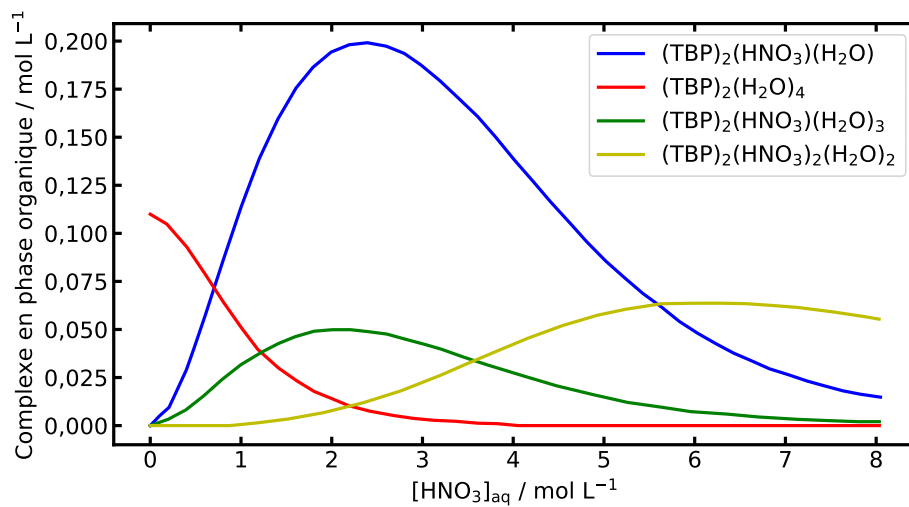


FIGURE 3.10 – Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Naganawa.[144]



(a) Complexe avec une molécule de TBP



(b) Complexe avec deux molécules de TBP

FIGURE 3.11 – Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Blaylock.[154]

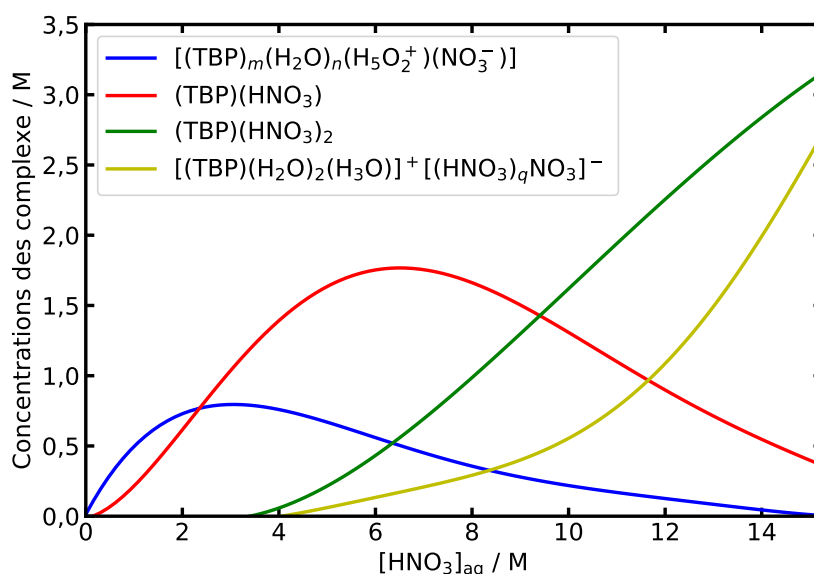


FIGURE 3.12 – Spéciation de la phase organique en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse pour une solution de 100 % TBP selon Stoyanov.[143]

3.4 Méthodes d’analyse utilisées pour la détermination de liaisons entre les différentes espèces en solution

Afin de confirmer l’existence des différents complexes proposés dans la littérature, de nombreuses techniques d’analyse ont été utilisées comme la FTIR, la RMN ou la spectroscopie Raman. Les conclusions obtenues via chacune de ces méthodes seront présentées dans la suite de ce chapitre.

3.4.1 Spectroscopie infrarouge

L’infrarouge est la méthode qui a été majoritairement utilisée et celle qui a le mieux permis d’identifier les complexes présents en solution.[142, 143, 156-160] Dans un premier temps, le spectre du TBP sera présenté ainsi que celui de l’acide nitrique en présence de TBP. Dans un second temps, les conséquences sur les spectres infrarouges de la variation de la concentration d’acide nitrique dans les phases organiques de TBP seront étudiées.

3.4.1.1 Spectre du phosphate de tributyle (sans diluant)

En raison de son utilisation comme extractant dans les procédés de retraitement du combustible nucléaire, nombre de publications existent afin de caractériser au mieux les différents pics présents dans le spectre infrarouge du TBP.[158, 161, 162]

Le spectre en figure 3.13 provient du livre écrit par Shultz[162] et comprend les caractérisations de chercheurs suivants ayant travaillé soit sur le TBP soit sur des composés phosphorés : Thomas,[163] Mortimer,[164] Kozłowska-Milner,[158] Bellamy[165] et Nukada.[157] Parmi les pics observés, ceux présentant un intérêt sont :

- Les pics à 1028 et 1061 cm^{-1} qui sont respectivement l’élongation C-O-(P) dans le plan et hors du plan.
- Les pics autour de 3000 cm^{-1} , caractéristiques des élongations symétrique et asymétrique des CH_3 et CH_2 .

- Le pic à 1281 cm^{-1} représentant la liaison $\text{P}=\text{O}$. En présence d'eau ce pic se déplace à environ 1265 cm^{-1} (entre 1260 et 1271 cm^{-1} selon les études).[129, 157, 161, 166, 167] Ce déplacement implique la présence d'une liaison entre le TBP et l'eau en phase organique.

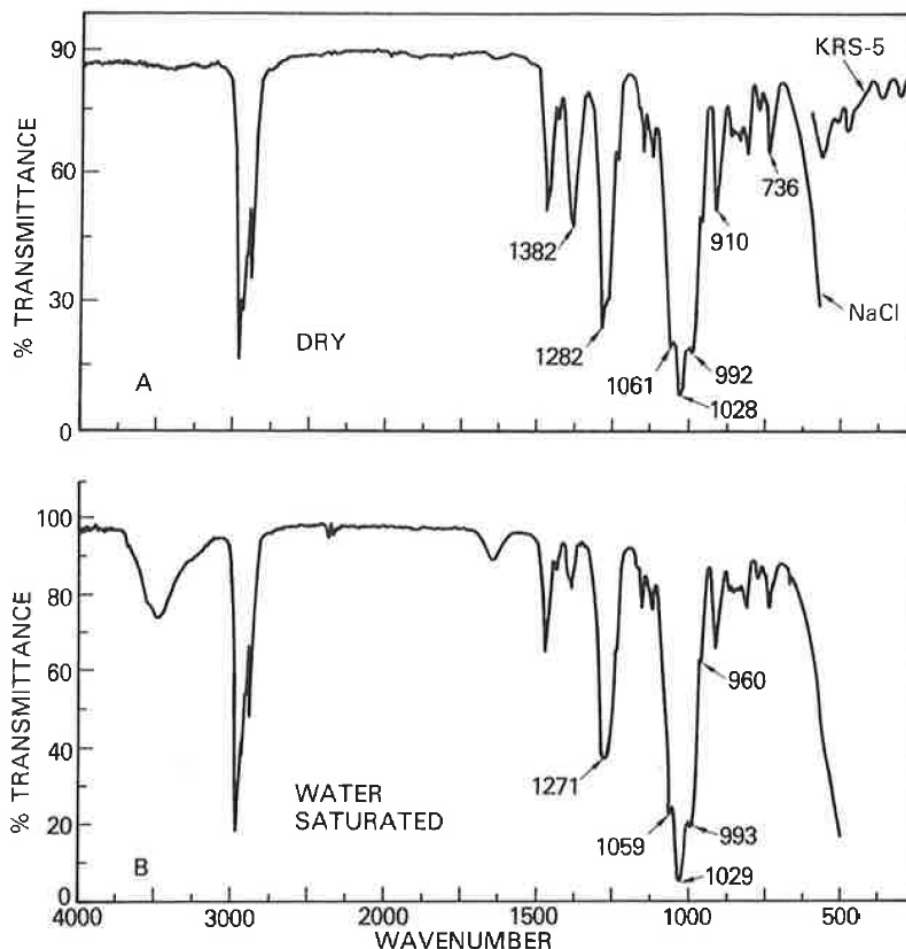


FIGURE 3.13 – Spectre infrarouge du TBP 100 % pur (haut) et saturé en eau (bas) d'après Shultz.[162]

En plus de l'influence sur le pic de la $\text{P}=\text{O}$, la présence d'eau est visible via l'apparition de pics autour de 3500 cm^{-1} et d'un pic à 1640 cm^{-1} .

3.4.1.2 Spectre de l'acide nitrique (dans le TBP)

Plus simple que le spectre du TBP, les pics de l'acide nitrique ont également été attribués dans la littérature avec notamment un pic à 1672 cm^{-1} caractéristique de l'élongation asymétrique NOO , un pic à 1304 cm^{-1} lié à l'élongation symétrique NOO et un à environ 1393 cm^{-1} attribué à l'ion nitrate.[142, 156, 160] Un second pic pour l'ion nitrate a aussi été décrit pour une longueur d'onde de 1458 cm^{-1} . L'acide nitrique va aussi avoir des conséquences sur certains pics du TBP. Celles-ci seront étudiées dans la partie qui suit.

3.4.1.3 Étude de la spéciation des mélanges d'acide nitrique et de phosphate de tributyle

L'étude la plus poussée est celle de Ferraro et coll.[160] : l'évolution des spectres a été suivie en fonction de la concentration en acide nitrique. Ainsi il a été notamment observé que le pic à environ 1650 cm^{-1} présentait un épaulement à 1672 cm^{-1} lorsque la concentration d'acide nitrique en phase organique augmente. Ce premier pic à 1650 cm^{-1} a été attribué à une liaison entre le TBP et l'acide nitrique tandis que l'épaulement a été attribué à une liaison entre deux acides nitriques. De plus, le fait qu'aucun déplacement notable n'a été observé sur les pics caractéristiques de la liaison (P=O) à 1285 cm^{-1} lors de la formation de ce complexe à forte concentration a été vu comme un moyen de préciser la structure du complexe à deux nitrates. En effet, il en a été déduit que la seconde molécule d'acide nitrique n'était pas reliée à l'oxygène de la liaison (P=O) mais à l'oxygène provenant de la première molécule d'acide formant ainsi un dimère. Si toutes les études possèdent des conclusions similaires en ce qui concerne la liaison entre le TBP et l'acide nitrique, l'épaulement à 1672 cm^{-1} n'a pas toujours été observé. C'est notamment le cas dans l'étude de De Sio (figure 3.14). Cette différence pourrait être expliquée par les différentes proportions de TBP utilisées : 100 % TBP pour De Sio contre 20 % TBP dans de l'octane pour Ferraro. Deux hypothèses peuvent être formulées à partir de cela :

- Soit la spéciation est différente dans la phase organique en fonction de la présence ou non de diluant. Cela semble cependant en contradiction avec les observations faites avec les isothermes d'extraction qui ne présentaient pas de différence selon le diluant utilisé et gardaient la même allure quelle que soit la concentration de TBP.
- Soit, à trop forte concentration en TBP, la quantité d'acide nitrique en phase organique est trop importante et le dédoublement ne peut pas être observé en fonction de la précision de l'appareil. Les deux pics seraient alors confondus (comme en RMN, il y a une perte de résolution lorsque la concentration est trop importante).

Malheureusement, à cause du nombre important de pics à certaines longueur d'onde, il est parfois difficile d'identifier certains d'entre eux notamment ceux dans la région 1400 à 1450 où sont présents les pics attribués aux ions nitrate confondus avec ceux caractéristiques du TBP (déformation CH_3 et CH_2).

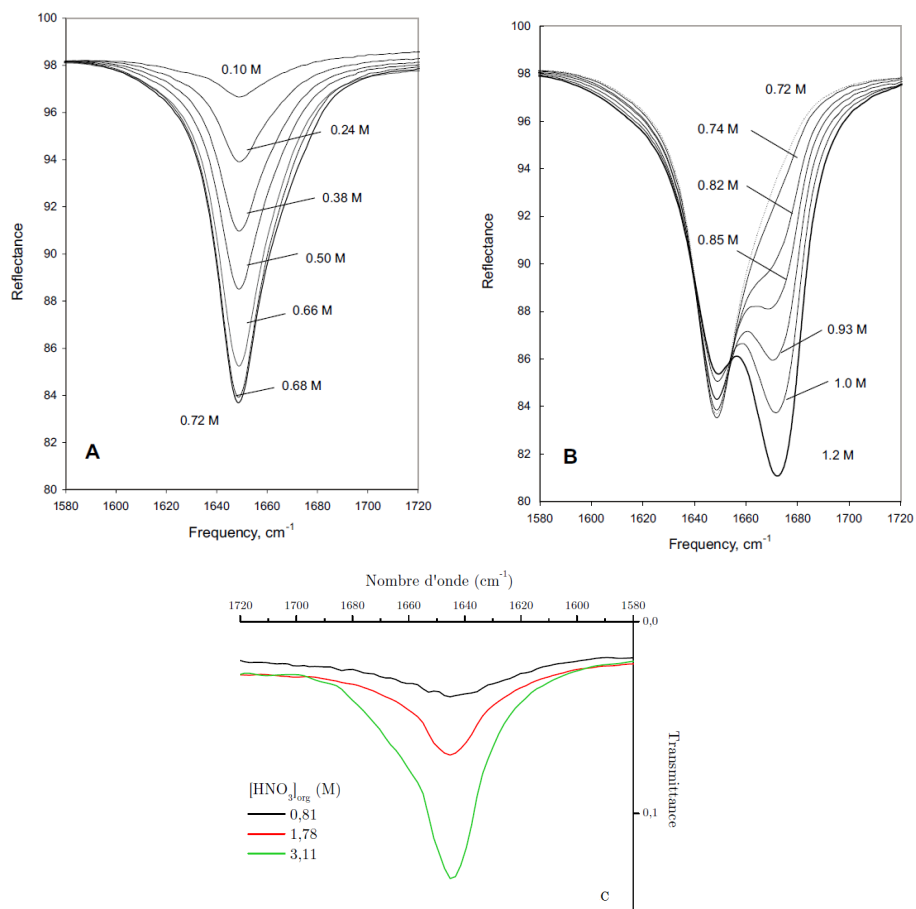


FIGURE 3.14 – Comparaison des spectres IR obtenus par Ferraro[160] pour le système HNO₃/H₂O/TBP 20 %/octane (A/B) et par De Sio[11] pour le système HNO₃/H₂O/TBP 100 % (C). Extrait de la thèse de De Sio.[11]

3.4.2 Résonance Magnétique Nucléaire

L'analyse des spectres RMN des systèmes TBP/acide nitrique/eau/diluant a permis de confirmer une partie des observations faites par infra-rouge. Plusieurs éléments présents dans ces mélanges ont pu être étudiés tels que : ^1H , ^{14}N , ^{17}O et ^{31}P . Pour les spectres de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène, De Sio a montré qu'il y avait une espèce non-hydratée extraite. Le spectre du phosphore permet d'obtenir davantage de résultats car le déplacement du pic de la liaison (P=O) est fortement influencé par l'acide nitrique. Cela permet de justifier la présence d'une liaison entre le TBP et l'acide nitrique.

L'analyse des spectres du phosphore permet également à Ivanov et coll. de préciser la structure des groupements à forte acidité : le pic de la liaison (P=O) ne variant que très peu lorsque la concentration en acide nitrique augmente pour les fortes concentrations, il en a été déduit que seule une molécule d'acide nitrique était liée au TBP et que les groupements en solution formeraient donc une chaîne.[146]

Aucune liaison entre le TBP et l'eau n'a pu être observée par RMN. Cela semble indiquer que le système ne présente pas de liaison avec de l'eau mais il est toutefois possible que ce soit la méthode qui ne soit pas assez précise. Aucune conclusion ne peut donc être faite quant à l'existence de complexes hydratés dans le système à partir de ces résultats.

Dans sa thèse, Farawila a étudié le complexe $\text{TBP}(\text{HNO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ avec x compris entre 0 et 2,5 et y compris entre 0,4 et 0,8 par RMN et voit la spéciation changer en fonction de la concentration d'acide nitrique.[168] Cependant son étude faite dans le chloroforme deutéré entraîne le relargage de micro-gouttelettes d'acide nitrique pouvant modifier la spéciation de la phase organique.

Une autre étude menée par Vashman a montré que lorsqu'une solution de TBP/ HNO_3 / H_2O était laissée plusieurs mois dans le noir, le pic du proton de l'acide se décale pour s'approcher du déplacement chimique du pic d'une solution TBP/ HNO_3 sans eau laissant penser que la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules du système est lente.[169]

3.4.3 Spectroscopie Raman

L'analyse de spectres Raman n'a pour l'instant permis de tirer que peu de conclusions quant à la spéciation de l'acide nitrique en phase organique. En effet, il a été observé une augmentation de l'intensité des bandes nitrates ainsi qu'une faible visibilité des bandes de l'eau. Cela signifie que la phase organique a extrait de l'acide nitrique et de l'eau comme il avait pu être observé avec les isothermes d'extraction.

Cependant, avec les apports de la modélisation, une approche plus mathématique pourrait être envisagée pour définir la quantité d'ion NO_3^- en phase organique. En effet, une étude de Lines et coll. a utilisé une méthode d'analyse par micro-Raman pour déterminer les concentrations de différents composés nitrates mélangés dans une même solution (HNO_3 et NaNO_3).[170] L'utilisation de ce code mathématique appliqué au système HNO_3 / H_2O /extractant/diluant pourrait permettre une meilleure déconvolution des spectres des pics nitrates autour de 900 et 1100 cm^{-1} .

3.4.4 Conductivité et viscosité

Habituellement la conductivité est mesurée de préférence en phase aqueuse, certaines études ont cependant reporté des résultats intéressants pour des mélanges HNO_3 / H_2O /TBP/diluant. Le tableau 3.3 regroupe les conductivités (σ) calculées pour différentes concentrations en TBP à 5 M d'acide nitrique.[171] Les concentrations en acide nitrique et en eau proviennent des études de Davis,[127] Olander[125] et Burns.[126] Il apparaît que la conductivité est liée à la présence d'acide nitrique dans le TBP car celle-ci est nulle pour le système TBP/ H_2O .

TABLEAU 3.3 – Conductivité des solutions de TBP diluées dans le dodécane à 293 K comparé au TBP pur. (a) saturé à l'eau. (b) équilibré avec de l'acide nitrique 5 M.[171]

Solution	TBP sec	TBP ^a	TBP ^b	TBP ^b	TBP ^b	TBP ^b
Pourcentage	100 %	100 %	100 %	70 %	50 %	30 %
[HNO ₃] _{org} / mol L ⁻¹	0	0	2,65	1,96	1,43	0,87
[H ₂ O] _{org} / mol L ⁻¹	≈ 0	3,57	1,65	0,72	0,38	0,17
σ / μS cm ⁻¹	0,016	0,2	650	120	52,6	20,6

Pour obtenir la concentration en ion nitrate, il faut alors utiliser l'équation de Nernst-Einstein qui permet de lier la conductivité à différents paramètres comme les concentrations en ions (équation 3.3).

$$\sigma = \frac{DZ^2e^2CN_a}{k_B T} \quad (3.3)$$

avec :

- σ : la conductivité (en S m⁻¹),
- D : le coefficient de diffusion (en m² s⁻¹),
- Z : le nombre de charge,
- e : la charge moléculaire ($1,602 \times 10^{-19}$ C),
- C : la concentration molaire (en mol m⁻³),
- N_a : le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹),
- k_B : la constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23}$ J K⁻¹),
- T : la température (en K).

Avec la loi de Kohlrausch, valable pour des solutions diluées, les conductivités s'additionnent :

$$\sigma = \sum \sigma_i \lambda_i C_i \quad (3.4)$$

avec :

- σ_i : la conductivité de l'ion i (en S m⁻¹),
- λ_i : la conductivité molaire ionique de l'ion i (en m² S mol⁻¹),
- C_i : la concentration molaire de l'ion i (en mol m⁻³).

En combinant les équations 3.3 et 3.4, l'équation 3.5 est obtenue :

$$\sigma = \sum \frac{D_i Z_i^2 e^2 C_i N_a}{k_B T} \quad (3.5)$$

Dans le cas où la solvatation de l'ion est sphérique, il est possible d'écrire le coefficient de diffusion tel que :

$$D_i = \frac{k_B T}{P \pi \eta r} \quad (3.6)$$

avec :

- P : une constante qui vaut 4 ou 6,
- η : la viscosité (en Pa s),
- r : le rayon solvaté (en m).

Pour estimer la taille du rayon solvaté, l'équation suivante est utilisée :

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{V^m}{N_a}} \quad (3.7)$$

avec :

- V^m : le volume molaire (en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$).

Dans le TBP, il a été calculé que le coefficient de diffusion de l'acide nitrique est d'environ $D = 2 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ quelle que soit la concentration en acide.[172]

Une autre étude présente les variations de la conductivité et de la viscosité en fonction de la concentration en acide du mélange (figure 3.15).[173] La conductivité par rapport à HNO_3 va d'abord augmenter avec la concentration de l'acide nitrique jusqu'à atteindre un maximum pour un ratio $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ de un quart puis diminuer jusqu'à un minimum atteint pour un ratio de un. Après cela, la conductivité augmente de façon linéaire avec la concentration d'acide nitrique. Pour la conductivité par rapport au TBP, un changement de comportement est aussi observé pour un ratio $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ de un.

En ce qui concerne la variation de la viscosité en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique, un comportement particulier est observé pour des ratios $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ inférieurs à un. Ensuite, le comportement est linéaire et reste constant autour d'une valeur de 4 cP.

La viscosité varie entre 3,8 et 6,5 cP ce qui est supérieure à la viscosité du TBP seul (3,32 cP à 20°C).[174] Des interactions entre les molécules extraites et le TBP ont donc lieu dans la phase organique en particulier pour des ratios $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ inférieurs à un.

En analysant davantage la figure 3.15, il est possible d'envisager des complexes en fonction des variations de viscosité et de conductivité. Les trois points où des variations importantes sont observables sont pour des ratios $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ de un quart, un demi et un. Ainsi avant un ratio de un demi, un complexe type 2 $\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3$ pourrait se former puis, entre les ratios un demi et un, un deuxième complexe de type $\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3$ apparaît avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique. L'augmentation de la conductivité par rapport à l'acide nitrique pour des ratios $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ inférieurs à un quart pourrait s'expliquer par la faible acidité du milieu et donc le caractère dissocié de l'acide nitrique à ces valeurs.

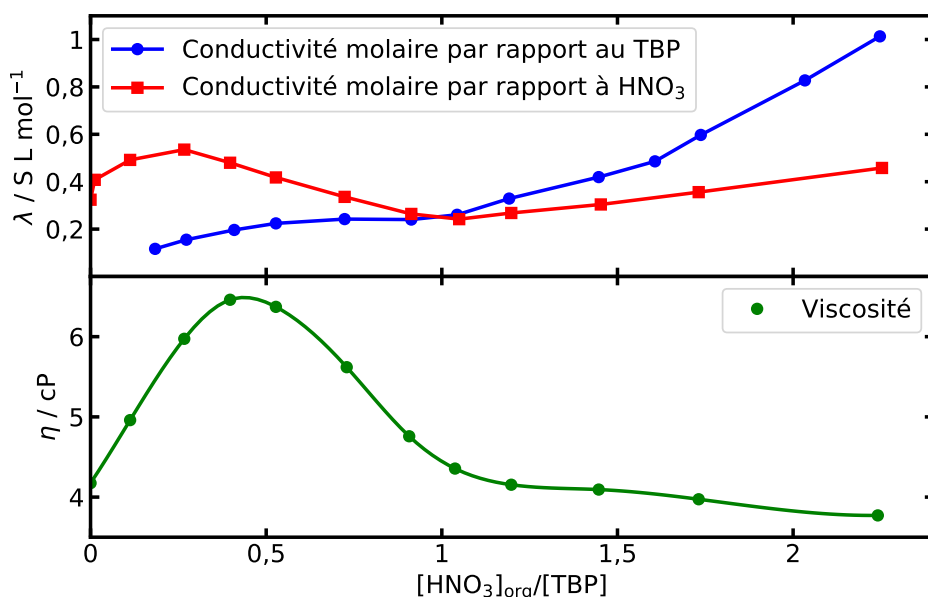


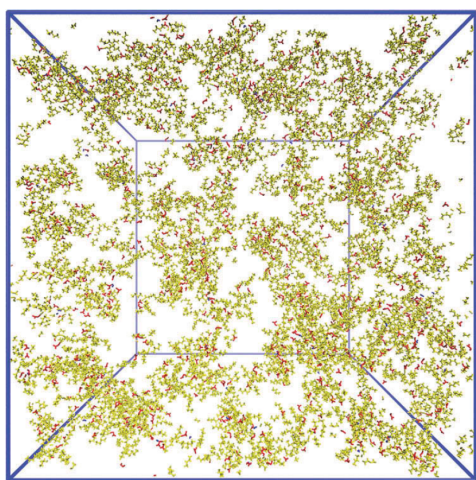
FIGURE 3.15 – Variation de la conductivité molaire et de la viscosité en fonction du ratio $[\text{HNO}_3]/[\text{TBP}]$ en phase organique à 25 °C.[173]

3.4.5 Simulation par dynamique moléculaire

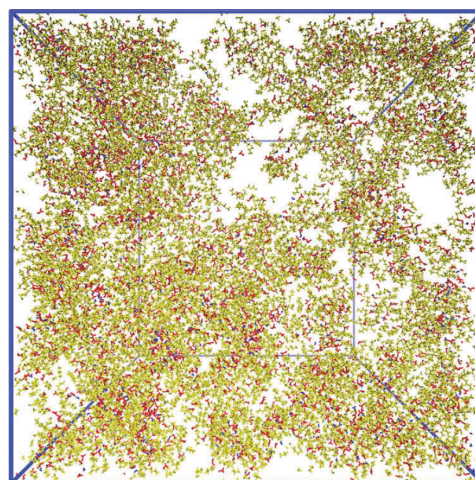
Plus récemment, des études ont été menées pour définir la spéciation de l'acide en phase organique par des simulations par dynamique moléculaire.[146, 175, 176] Ces dernières se basent en général sur les mêmes techniques que celles employées pour la modélisation : les données des isothermes et le calcul de constantes d'équilibre. Les résultats de ces études ne vont cependant pas toutes dans le même sens.

Le travail de Servis et coll. qui utilise un jeu de constantes d'équilibre pour tous les types de liaison hydrogène envisageables, arrive à la conclusion que les phases organiques de TBP contenant de l'acide nitrique et de l'eau sont constituées de clusters pouvant atteindre des tailles entre 20 et 80 molécules pour les plus fortes concentrations.[175] Pour les auteurs les meilleurs sites pour avoir une liaison hydrogène sont l'oxygène du TBP et l'hydrogène de l'acide nitrique. Ces sites sont d'ailleurs ceux qui entrent en jeu dans les liaisons déjà identifiées expérimentalement.

Le travail d'Ivanov et coll. qui se base sur des mesures de concentration de chacun des constituants du mélange afin de proposer différents complexes conclut, qu'à forte concentration d'acide nitrique en phase organique, les molécules d'acide nitrique et d'eau vont former une sorte de micro-émulsion continue.[146] Il faut noter que la solution aqueuse utilisée était une solution de 15,8 M en acide nitrique et qu'une troisième phase était alors observée. L'apparition de cette troisième phase a été observée pour des solutions dont la solution aqueuse initiale avait une concentration en acide nitrique supérieure à 15 M. Dans cette étude, les complexes observés par simulation de dynamique moléculaire sont le TBP-HNO₃ à faible concentration et le TBP-(HNO₃)₂ à forte concentration. Une représentation des systèmes analysés est présentée en figure 3.16.



(a) Avant la formation d'une troisième phase.



(b) Après la formation d'une troisième phase.

FIGURE 3.16 – Représentation par simulation de dynamique moléculaire du système TBP/acide nitrique/eau à différentes concentrations d'acide nitrique.[146]

3.5 Conclusion

La spéciation de l'acide nitrique est donc un sujet qui continue de diviser le monde de la recherche, les interactions entrant en jeu étant souvent trop faibles pour être identifiées par les méthodes d'analyses usuelles. Une solution est d'avoir recours à la modélisation pour proposer de nouveaux complexes. Ainsi de nombreuses spéciations ont été proposées en choisissant les complexes qui représentaient le mieux les isothermes d'extraction connues ou alors en utilisant des approches purement mathématiques. Bien que tous ces complexes restent des hypothèses, certains ressortent davantage du lot tel que le complexe (TBP)(HNO₃) qui fait l'unanimité.

Certaines liaisons notamment entre l'eau et le TBP ou l'acide nitrique et le TBP ont été observées mais la présence de complexes plus gros reste difficile à déterminer.

Cette bibliographie a permis de mettre en évidence des voies qui restent à explorer notamment en ce qui concerne la viscosité et la conductivité pour l'élaboration de modèles de spéciation. Ces données pourraient donner des informations sur le comportement de l'acide nitrique dans le TBP et notamment au niveau des mécanismes (solvatations, micelles...).

Le croisement des informations permet aussi de commencer à remettre en question certaines spéciations proposées dans la littérature. Les travaux de Naganawa et de Hlushak ne contiennent par exemple aucun complexe possédant deux molécules d'acide nitrique ce qui entre en conflit avec les observations infrarouge de Ferraro.

Il sera donc important de s'appuyer sur les études déjà menées, principalement en matière d'infrarouge, pour établir un modèle se basant le plus possible sur les données expérimentales. Une comparaison avec les modèles de la littérature pourra également permettre de voir lesquelles semblent les plus vraisemblables.

Enfin, une comparaison des résultats entre les différentes méthodes utilisées pourrait aussi permettre de mieux comprendre la façon dont réagit l'acide nitrique en phase organique.

Le tableau 3.4 rassemble les principales conclusions des analyses menées par les différents auteurs. Ces informations serviront de base à l'élaboration d'un futur modèle.

TABLEAU 3.4 – Conclusion de l'étude bibliographique.

Méthodes	Observations
IR	Une liaison TBP-H ₂ O, une liaison TBP-HNO ₃ et une liaison HNO ₃ -HNO ₃
RMN	Une liaison TBP-HNO ₃
Raman	Extraction d'eau et d'acide
Isothermes d'extraction	Présence d'un minimum pour l'extraction de l'eau

Chapitre 4

Spéciation de l'acide nitrique en phase organique : de l'expérience au développement d'un modèle

4.1 Introduction

Comme décrit dans le chapitre précédent, la spéciation de l'acide nitrique dans les phases organiques de TBP est depuis longtemps étudiée. Cependant, de nombreuses divergences demeurent quant à savoir comment l'acide nitrique interagit avec les autres molécules présentes en solution (complexes, micelles, paire d'ions ou microémulsion). Au final, malgré les différentes analyses effectuées, très peu de liaisons ont pu être observées expérimentalement et il n'est pas possible de trancher entre les différents modèles proposés. C'est pourquoi, le but de ce travail est de repartir de l'analyse de données expérimentales afin de proposer la spéciation la plus adaptée à ces résultats sans se baser sur les modèles déjà établis.

La détermination de la spéciation de l'acide nitrique en phase organique permettrait notamment de savoir quelle quantité de TBP est disponible en solution. Il serait alors possible de faire varier la concentration des différents éléments dans le procédé PUREX afin d'optimiser l'extraction de ces derniers par le TBP. De plus, la spéciation d'une phase intervient lors du calcul des équilibres d'extraction, paramètres essentiels à la modélisation du procédé.

Dans ce chapitre, différentes méthodes d'analyses seront employées afin d'observer quelles interactions se font en solution ainsi que pour définir le rôle de chaque composé (TBP, TPH, acide nitrique et eau) en terme de spéciation et d'extraction. Une fois les données recueillies, un nouveau modèle pourra être établi si les résultats tendent à montrer un comportement différent de ce qui a été proposé jusqu'à maintenant.

4.2 Analyse des systèmes $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{TPH}$: mise en évidence des liaisons en solution

4.2.1 Préparation des solutions

Pour réaliser l'analyse des systèmes $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{TPH}$, il a été décidé de préparer différents mélanges pour une gamme de concentration d'acide nitrique en phase aqueuse allant de 0 à 15 M. Ces différentes solutions d'acide nitrique sont mises en contact avec une solution de TBP (diluée ou non dans du TPH) avec un ratio volumique de la phase aqueuse sur la phase organique (A/O) de 3. Les solutions de TBP et TPH ont été préalablement lavées dans trois

solutions différentes : carbonate de sodium (3 M), soude (0,1 M) et eau déminéralisée.

Afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique, le mélange est agité grâce à un mélangeur pendant 30 minutes avant d'être mis à centrifuger pendant 2 minutes à 4000 tours par minute. Une fois ces opérations réalisées, la phase organique est récupérée pour analyse. Ainsi, 13 mélanges différents ont été réalisés pour chaque proportion de TBP étudiée : 30 %, 50 % et 100 %. Pour les deux premières solutions, le TBP est dilué dans le TPH.

4.2.2 Mesure de la masse volumique

Pour chaque solution, des mesures de masse volumique ont été réalisées. Des abaques ayant été établies dans la littérature, le but de cette mesure est de pouvoir déterminer la concentration d'acide nitrique. La relation utilisée pour déterminer la concentration d'acide nitrique provient d'un ajustement de données expérimentales réalisé au CEA.[177] L'équation à 25 °C est la suivante :

$$[HNO_3]_{org} = \frac{\rho - 0,7551 - 0,2177(\%TBP)}{0,028} \quad (4.1)$$

Le pourcentage volumique de TBP à 25 °C est obtenu à partir de la solution sans acide nitrique tel que :

$$\%TBP = \frac{\rho - 0,7551}{0,2177} \quad (4.2)$$

Dans cette équation 4.2, la présence d'eau est négligée (le coefficient pour l'eau est de $2,16 \times 10^{-3}$)

4.2.3 Spectroscopie infrarouge des systèmes HNO₃/H₂O/TBP/TPH

Comme présenté dans le chapitre précédent, l'analyse de spectres infrarouge pour les phases organiques contenant un mélange d'acide nitrique, d'eau et de TBP (dilué ou non) a déjà été décrite. Par conséquent, les spectres acquis lors de ce travail avaient comme but premier de s'assurer que les solutions préparées avaient le même comportement que dans la littérature. De plus, une analyse plus approfondie sera menée afin d'essayer de déterminer la spéciation de l'acide nitrique en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique. Les spectres acquis pour les différentes proportions de TBP étudiées sont disponibles en annexe VII.1. La figure 4.1 regroupe la fraction des spectres qui présente le plus de variations (c.-à-d. pour des fréquences allant de 1100 à 1750 cm⁻¹).

L'attribution des pics obtenus lors de ce travail est détaillée dans le tableau 4.1. Les déplacements observés restent similaires pour les différentes proportions de TBP en phase organique (30 %, 50 % ou 100 %), l'attribution sera donc valide pour l'ensemble des solutions. Les pics présents entre 1458 et 1466 cm⁻¹ qui sont attribués dans la littérature au cisaillement CH₂, à la déformation CH₃ ainsi qu'à l'ion NO₃⁻ n'ont pas été reportés car ils sont confondus.[157, 158, 160, 162] Ces derniers ne permettent donc pas d'affiner davantage la caractérisation et ils seront donc laissés de côté dans ce travail.

Dans la suite de cette partie, les changements observés sur ces spectres seront expliqués et étudiés en se concentrant tout particulièrement sur l'évolution du spectre en fonction de la quantité d'acide nitrique en phase organique dans le but de proposer ensuite un modèle.

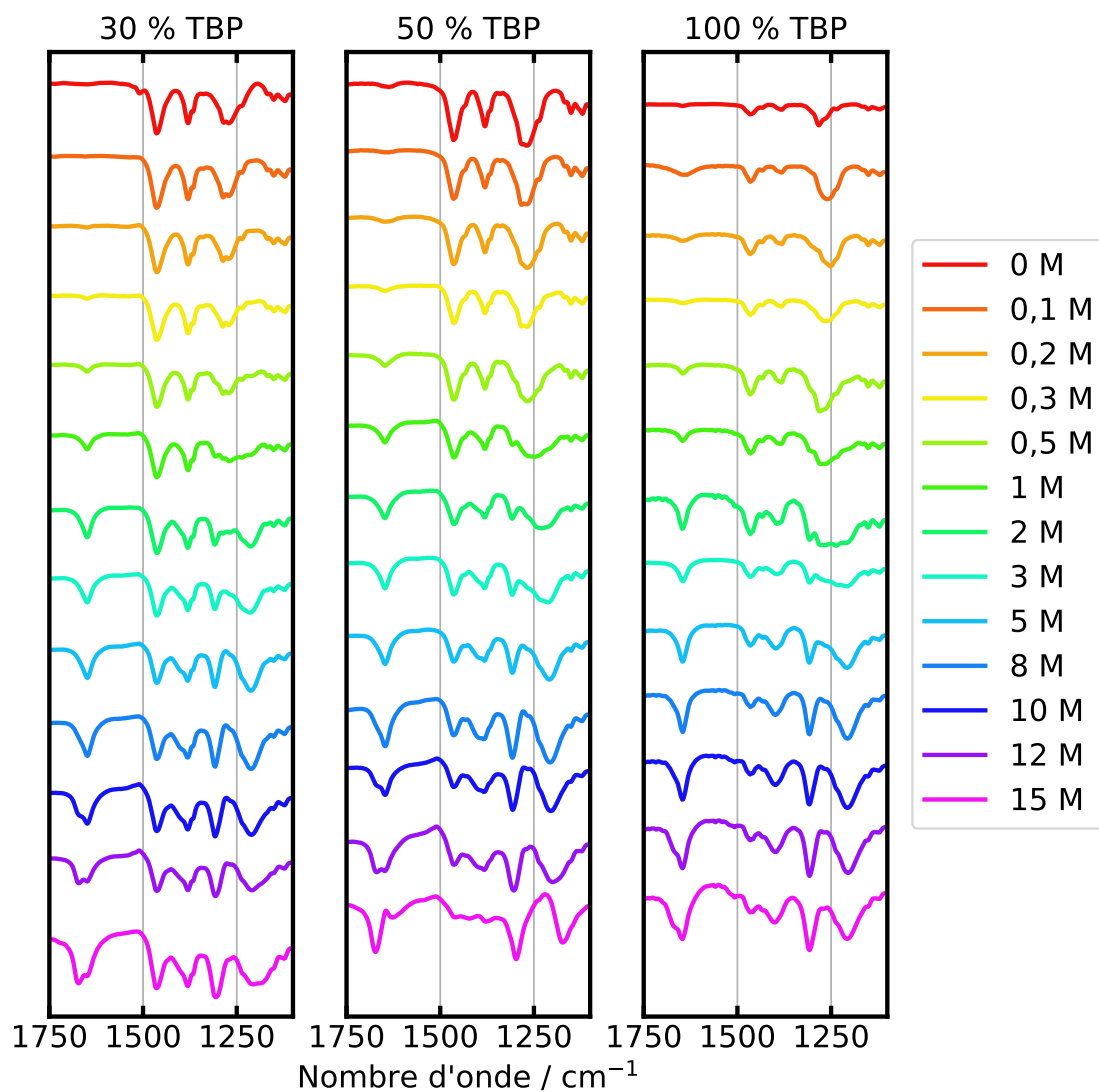


FIGURE 4.1 – Spectres infrarouge pour la gamme 1100 – 1750 cm^{-1} pour les différentes proportions de TBP. La concentration indiquée dans la légende correspond à la concentration initiale de l'acide nitrique dans la phase aqueuse.

TABLEAU 4.1 – Attribution des pics des spectres infrarouge pour les mélanges HNO₃-H₂O-TBP-TPH.

	Nombre d'onde / cm ⁻¹	Référence
Attribution pour le TBP		
P-O-(C)	908 – 916	[162]
Élongation C-C / P-O-C	990 – 1000	[162]
Élongation P-O-C / Bascule C-O-(P)	1026 – 1035	[160, 162]
Élongation C-O / Agitation C-O-(P)	1055/1060	[162]
Élongation P=O	1205 – 1285	[160, 162]
Déformation CH ₂ et CH ₃	1381 – 1383	[157, 158, 162]
Élongations CH ₃ et CH ₂	2840 – 3000	[162]
Attribution pour HNO₃		
Élongation NOH	941 – 945	[156, 160]
Élongation symétrique NOO	1310	[156, 160]
Bande caractéristique du NO ₃ ⁻	1396	[142, 156, 160]
Élongation asymétrique NOO	1647/1649	[160]

4.2.3.1 Analyse du pic caractéristique de la liaison NOO (1647 cm⁻¹)

Le premier pic étudié est celui à 1647 cm⁻¹ qui est tout particulièrement intéressant car il représente l'élongation asymétrique de la liaison NOO et par conséquent varie de façon importante lors de l'ajout d'acide nitrique dans la solution (se reporter à la figure 4.1). Ce pic apparaît lorsque la concentration en acide est suffisamment élevée et a été vu comme la justification d'une liaison entre le TBP et l'acide nitrique en phase organique. De plus, une fois des concentrations importantes atteintes, le pic va présenter un épaulement autour de 1670 cm⁻¹. Cet épaulement a été associé à la présence d'une liaison HNO₃-HNO₃ pour former des espèces de type (TBP)(HNO₃)₂.

Afin d'avoir une idée des proportions de ces liaisons en fonction de la quantité d'acide nitrique en phase organique, la gamme de fréquence du pic caractéristique de la liaison NOO (entre 1550 et 1750 cm⁻¹) a été isolée. Afin de s'affranchir de l'écart dû à la présence d'eau, la ligne de base a été recalculée (les méthodes utilisées pour le calcul des lignes de base sont présentées en annexe VII.2). Une fois la ligne de base corrigée, il est alors possible d'obtenir l'aire du pic (ou des deux pics aux fortes concentrations). Bien que la quantité de TBP reste constante dans l'ensemble des solutions, l'augmentation de la quantité d'acide nitrique provoque un écrasement des pics caractéristiques du TBP. Cela a pour conséquence de sous-estimer la quantité de TBP présente dans le mélange lorsque l'aire est calculée. Afin de s'affranchir de ce biais, l'aire du pic caractéristique de l'acide nitrique a été divisé par un de ceux du TBP (gamme entre 2840 et 3100 cm⁻¹ liés aux élongations symétrique et asymétrique des CH₃ et CH₂, seul ensemble de nombres d'onde indépendant de la quantité d'acide nitrique). Ainsi, l'évolution de l'acide nitrique en fonction de sa présence en phase organique est mieux visualisée. Les résultats sont donnés en figure 4.2. Afin de faciliter la comparaison entre les courbes pour les différentes proportions de TBP, la même abscisse est gardée pour les trois proportions de TBP étudiées. Sur cette figure, il est intéressant de remarquer que l'évolution du ratio entre l'aire du pic lié à l'acide nitrique et l'aire des pics liés au TBP/TPH croît avec l'augmentation de l'acide nitrique en phase organique. Ce comportement est logique par rapport aux isothermes d'extraction (figure 3.1 du chapitre

3) qui montraient que l'acide nitrique était de plus en plus extrait lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmentait. Ce pic étant caractéristique de l'acide nitrique, tous les types de liaison mettant en jeu un acide nitrique peuvent donc être observés dans les variations de celui-ci. Il est ainsi possible d'éliminer certains types de liaisons qui ne correspondent pas au déplacement de ce pic.

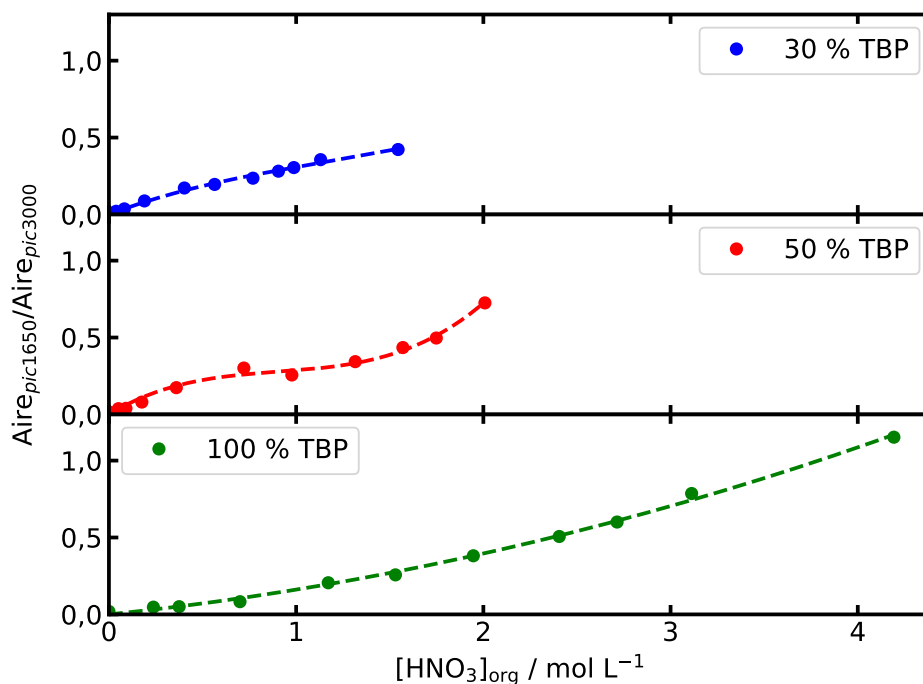


FIGURE 4.2 – Évolution de l'aire des pics caractéristiques de l'élongation asymétrique NOO par rapport à la concentration d'acide nitrique en phase organique et proportionné à l'aire des pics liés aux élongations symétrique et asymétrique des CH₃ et CH₂ (2840 – 3100 cm⁻¹).

Étant donné que l'ensemble des liaisons mettant en jeu l'acide nitrique est observable dans les deux pics autour de 1550 à 1750 cm⁻¹, la connaissance de la proportion d'une liaison par rapport à l'autre pourrait permettre d'obtenir les types de complexes présents en solution. Il serait alors possible de savoir quelle proportion de liaisons entre un TBP et un nitrate est présente par rapport à la proportion de liaisons entre deux nitrates. Pour réaliser cela, il était nécessaire de déconvoluer les deux pics se chevauchant. En repartant des données où la ligne de base a été recalculée, un programme a été développé pour permettre de réaliser cette déconvolution. L'explication sur le fonctionnement de ce programme développé lors de ce travail est présente en annexe VII.3. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.2 pour les trois proportions de TBP/TPH étudiées. Les figures montrant les déconvolutions sont en annexe VII.3.2.

Les résultats du tableau 4.2 indiquent que la proportion de liaison entre deux acides nitrique augmente avec l'augmentation de la quantité d'acide en phase organique. Ce comportement est principalement observé pour les mélanges à 30 % et 50 % en TBP. L'épaulement étant moins visible pour le mélange à 100 % de TBP, la déconvolution est moins efficace et donc les résultats moins exploitables. La figure 4.3 présente l'évolution des proportions de ces deux types de liaisons en fonction de la concentration d'acide nitrique dans la phase organique. Pour les concentrations inférieures où aucun épaulement n'est observé, le pourcentage de la liaison (TBP)(HNO₃) est déterminé par rapport à l'intensité du pic à 1647 cm⁻¹. Pour chaque proportion de TBP (30, 50 et 100 %) les profils des courbes obtenus sont similaires ce qui indique que la spéciation de

l'acide nitrique ne dépend pas de la proportion de TBP en phase organique.

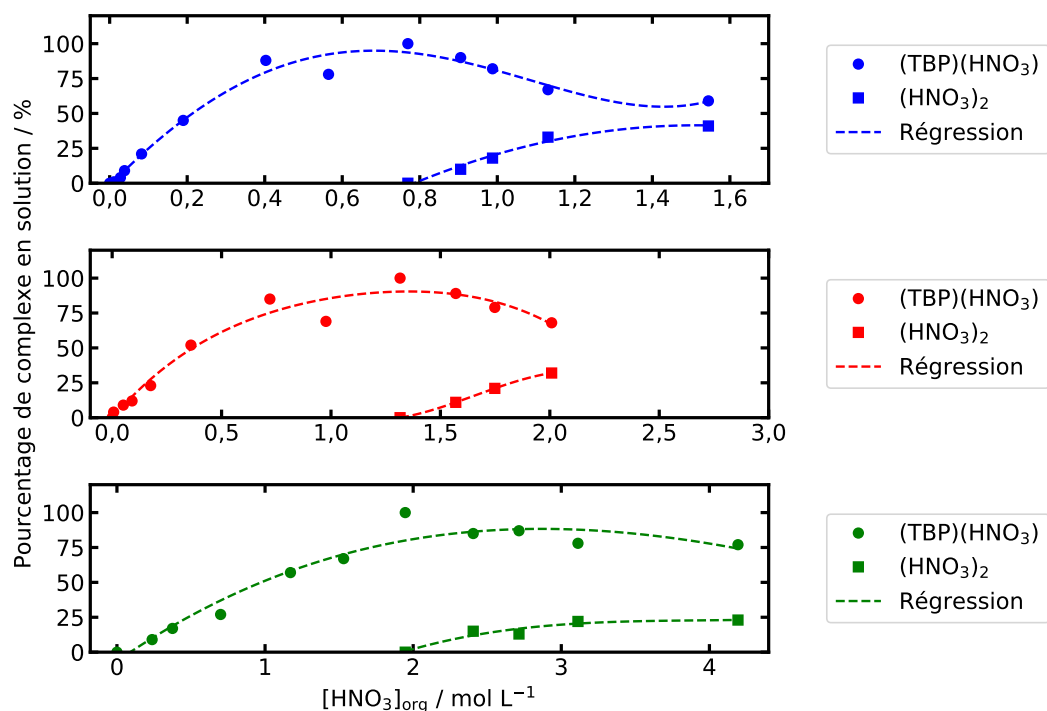


FIGURE 4.3 – Évolution de la proportion des liaisons entre le TBP et l'acide nitrique et entre deux acides nitrique en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique pour les pics caractéristiques de l'élongation asymétrique NOO. Graphiques représentés pour 30 (haut), 50 (milieu) et 100 % de TBP (bas).

TABLEAU 4.2 – Proportion de l’aire de chacun des pics caractéristiques de l’élongation asymétrique NOO après déconvolution pour les différentes proportions de TBP pour les concentrations d’acide nitrique en phase organique présentant un épaulement.

$[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$	pic 1647 cm^{-1}	pic 1670 cm^{-1}
30 % TBP		
1,54	59 %	41 %
1,13	67 %	33 %
0,99	82 %	18 %
0,91	90 %	10 %
50 % TBP		
2,78	N/A	N/A
2,01	68 %	32 %
1,75	79 %	21 %
1,57	89 %	11 %
100 % TBP		
4,19	77 %	23 %
3,11	78 %	22 %
2,71	87 %	13 %
2,41	85 %	15 %

4.2.3.2 Analyse du pic caractéristique de l'élongation P=O entre 1205 et 1285 cm⁻¹

Un autre pic intéressant est celui entre 1205 et 1285 cm⁻¹. Ce pic, lié à l'élongation P=O, a l'avantage d'être directement lié au TBP et d'être très sensible à la présence d'autres molécules. C'est pourquoi, le déplacement de ce pic est étroitement corrélé à la spéciation du mélange. Pour le TBP anhydre, le pic caractéristique de l'élongation P=O est présent à une longueur d'onde de 1285 cm⁻¹. À faible acidité (< 1 M dans la phase aqueuse initiale), un déplacement de ce pic vers 1265 cm⁻¹ est observé. Ce déplacement a été décrit dans la littérature comme l'effet d'une liaison entre l'eau et le TBP et permet d'expliquer l'importante présence d'eau en solution à faible acidité.[129, 157, 161, 166, 167] Pour des acidités supérieures, un nouveau pic apparaît pour une longueur d'onde de 1205 cm⁻¹. Ce pic a été attribué à la présence d'une liaison entre le TBP et l'acide nitrique. Avec l'augmentation de la quantité d'acide nitrique en solution, l'intensité du pic à 1205 cm⁻¹ augmente pendant que celle du pic à 1265 cm⁻¹ diminue. Ainsi, il est possible d'avoir une estimation de la proportion de la liaison TBP-HNO₃ en phase organique par rapport à celle entre le TBP et l'eau (méthode semblable à celle décrite dans la partie précédente). Ce comportement est donc encore une fois conforme avec les isothermes d'extraction de l'eau et de l'acide nitrique qui montraient une diminution de la concentration de l'eau et une augmentation de la concentration de l'acide avec l'augmentation de l'acidité en phase aqueuse. Selon Schulz, si le pic était passé directement de 1285 à 1205 cm⁻¹, cela aurait signifié que le complexe formé aurait eu assez peu d'interactions avec l'eau.[162] La présence du pic à 1265 cm⁻¹ signifie que l'eau joue un rôle dans la formation des complexes.

En utilisant la même méthode que précédemment, les proportions de liaison TBP-H₂O par rapport à la liaison TBP-HNO₃ ont été calculées. La gamme de longueur d'onde utilisée est comprise entre 1100 et 1360 cm⁻¹. Ces intensités sont une nouvelle fois proportionnées à la quantité de TBP (utilisation d'un des pics de la région 2800 – 3400 cm⁻¹). Ces résultats sont rassemblés dans la figure 4.4 pour les différentes proportions de TBP étudiées.

En plus des deux pics observés précédemment, un troisième apparaît dans certains cas particuliers (2,78 M d'acide nitrique en phase organique dans 50 % TBP dans le TPH). En effet, le pic à 1205 cm⁻¹ disparaît et un nouveau apparaît pour une longueur d'onde d'environ 1174 cm⁻¹ (à cette concentration, le pic à 1265 cm⁻¹ n'est plus visible). Ce comportement n'avait pas été observé par Ferraro qui avait conclu qu'il n'y avait pas de seconde molécule d'acide nitrique rattaché à la P=O à forte acidité et que les molécules d'acide nitrique se rattachaient entre elles formant une chaîne TBP-HNO₃-HNO₃. Il semblerait qu'un autre phénomène soit observé ici. Ce déplacement à 1174 cm⁻¹ a déjà été observé ailleurs dans la littérature pour des mélanges de TBP avec de l'acide nitrique fumant (80 %).[156, 158, 162, 166] Cependant, le déplacement de ce pic est encore différent pour les mélanges anhydres (pic autour de 1200 cm⁻¹).[158, 162, 166, 178] Cela conforte donc l'idée de groupements contenant deux nitrates mais sous-entend également que l'eau joue un rôle dans la spéciation de l'acide nitrique dans le cas d'un mélange TBP/TPH/acide nitrique/eau.

La présence de ce déplacement à 1174 cm⁻¹ pourrait induire une différence de spéciation à très forte acidité. La raison de ce déplacement n'a pas encore été identifiée et d'autres méthodes d'analyses sont donc nécessaires. Néanmoins, l'eau semble avoir un rôle dans la spéciation de l'acide nitrique.

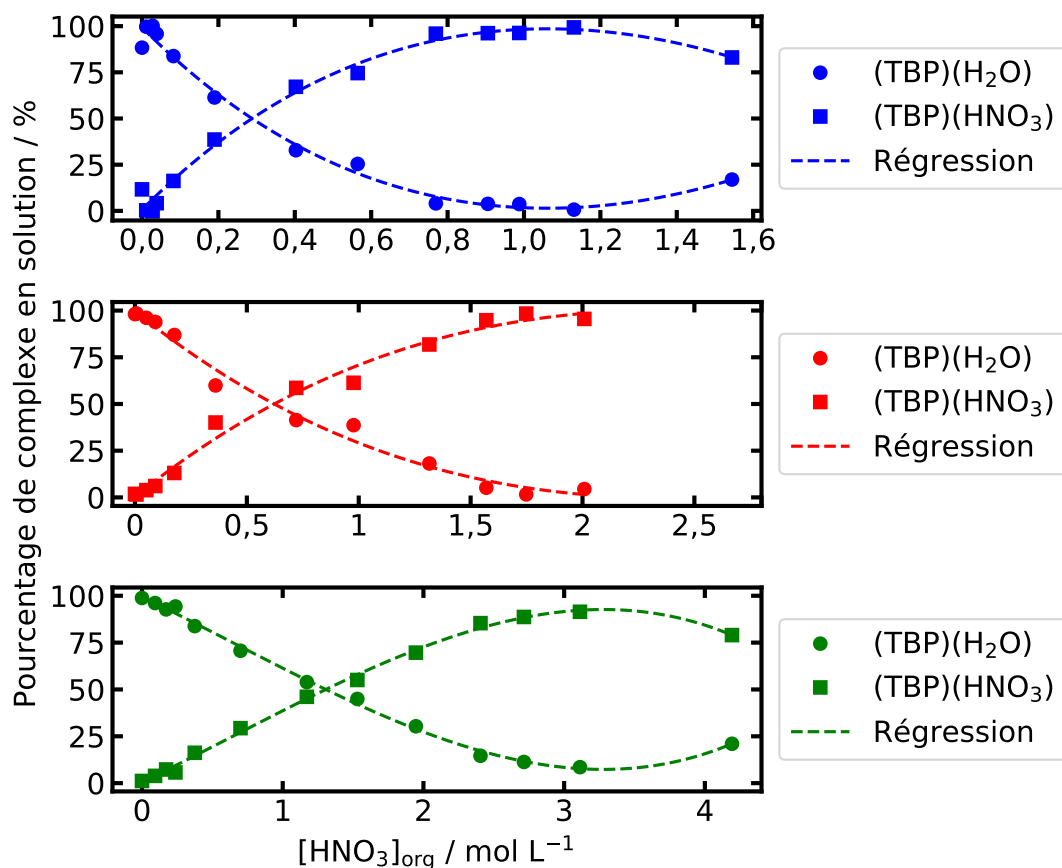


FIGURE 4.4 – Évolution de la proportion des liaisons entre le TBP et l'eau et entre le TBP et l'acide nitrique en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique pour les pics caractéristiques de l'élongation P=O. Graphiques représentés pour 30 (haut), 50 (milieu) et 100 % de TBP (bas).

4.2.3.3 Analyse du pic caractéristique de l'ion nitrate NO_3^- à 1400 cm^{-1}

Le troisième ensemble de pics étudié lors de ce travail est celui entre 1355 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} . La présence de pics liés au TBP complique l'analyse de cette région. En effet, des pics attribués au cisaillement CH_2 ou à la déformation CH_3 sont présents (1383 cm^{-1}). Toutefois un pic attribué à l'ion nitrate devient visible pour les fortes concentrations (1400 cm^{-1}). Celui-ci permettrait de suivre l'évolution de la quantité d'ion nitrate en phase organique en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique. Contrairement aux analyses précédentes, le grand nombre de pics sur cette région ne permet pas le calcul de l'aire même par déconvolution. C'est pourquoi, seule l'intensité du pic a été relevée pour les différents mélanges (toujours divisée par les pics de référence). L'étude de l'intensité du pic permet de suivre l'évolution de la concentration en ion nitrate. La figure 4.5 reporte l'évolution de la proportion d'ion nitrate en phase organique en fonction de la concentration d'acide nitrique dans cette phase. Il apparaît que cette intensité est croissante pour toute la gamme de concentration étudiée pour les mélanges à 50 % et 100 % de TBP. À l'inverse, pour le mélange à 30 %, un plateau est observé pour les solutions les plus concentrées (celles où le pic caractéristique de la NOO présente un épaulement). Il semblerait que le diluant joue un rôle dans l'extraction ou la stabilité des nitrates en solution (il est difficile de savoir à quel moment les ions nitrates se forment). L'hypothèse la plus probable serait que le caractère apolaire du TPH rende la phase organique défavorable aux ions nitrates.

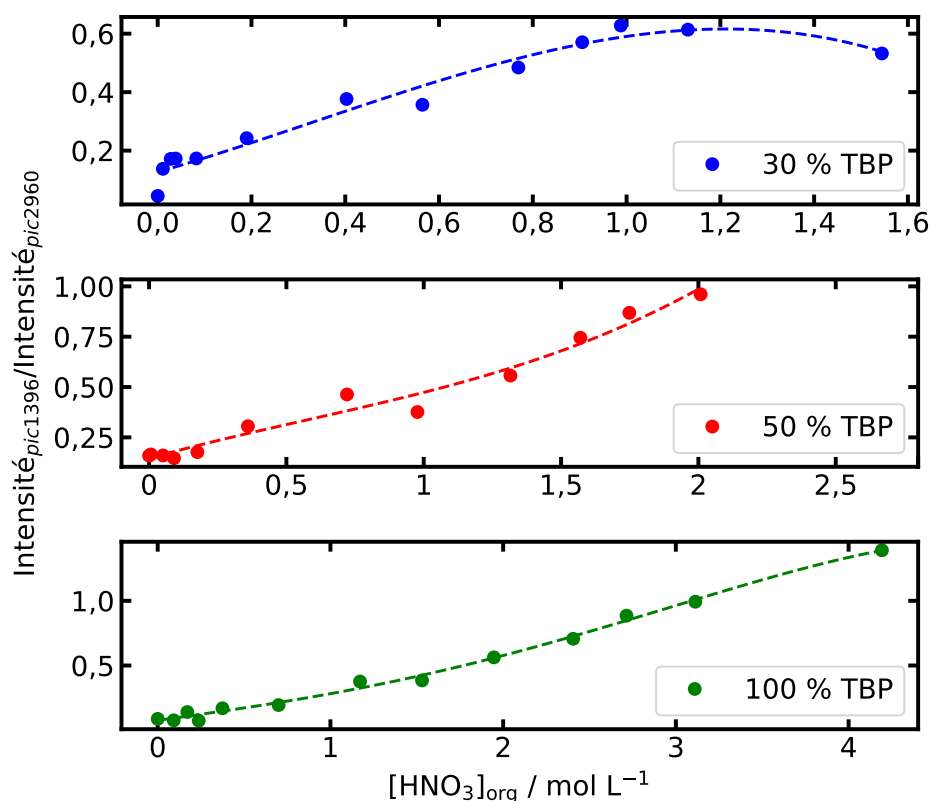


FIGURE 4.5 – Évolution de l'intensité de la bande caractéristique de l'ion NO_3^- en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique (proportionné par rapport à l'intensité d'un des pics lié aux elongations symétrique et asymétrique des CH_3 et CH_2 (2960 cm^{-1})).

4.2.3.4 Conclusion de l'analyse

Cette analyse poussée de différents pics a permis d'en apprendre plus sur les différentes interactions en phase organique. Un résumé des conclusions faites pour chaque pic est réalisé dans le tableau 4.3. Trois liaisons ont été observées lors de cette étude :

- une liaison (TBP)(H₂O) visible avec le pic caractéristique de l'élongation P=O qui diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique en phase organique,
- une liaison (TBP)(HNO₃) visible avec le pic caractéristique de l'élongation P=O qui augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique en phase organique,
- une liaison (HNO₃)(HNO₃) visible avec le pic caractéristique de l'élongation NOO qui augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique en phase organique.

Grâce aux calculs effectués, les interactions qui avaient été repérées via l'infrarouge sont maintenant quantifiées en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique. Les différentes proportions de liaisons obtenues vont ainsi permettre d'établir un modèle qui sera davantage basé sur des résultats expérimentaux. Il faut cependant noter qu'aucune liaison entre l'acide nitrique et l'eau n'a été observée. À l'heure actuelle, il n'est pas possible de dire si cela signifie qu'il n'y a pas d'interaction ou si ces dernières ne sont pas suffisamment fortes pour être vues.

TABLEAU 4.3 – Résumé des conclusions tirées pour chaque pic étudié en infrarouge.

Pic étudié	Liaisons observés	Conclusion des calculs effectués
Élongation NOO (1647 cm ⁻¹)	Liaison HNO ₃ -HNO ₃ (épaulement)	Calcul de l'aire : toutes les liaisons de l'acide sont visibles dans ce pic. Déconvolution : Augmentation des liaisons HNO ₃ -HNO ₃
Élongation P=O	Liaison TBP-H ₂ O (déplacement à 1265 cm ⁻¹) Liaison TBP-HNO ₃ (déplacement à 1205 cm ⁻¹)	Calcul de l'aire : diminution des liaisons TBP-H ₂ O et augmentation des liaisons TBP-HNO ₃
Pic des ions NO ₃ ⁻ (1400 cm ⁻¹)	Aucune	Calcul de l'intensité : augmentation régulière de la concentration (50 et 100 % TBP)

4.2.4 Mesure de résonance magnétique nucléaire des systèmes acide nitrique, eau, TBP et TPH

De manière générale, les études RMN de mélanges acide nitrique-eau-TBP par RMN ont principalement permis de confirmer les observations faites en infrarouge comme ce qui avait été expliqué au chapitre précédent (3.4.2). C'est la RMN du phosphore qui a le mieux permis de déterminer la spéciation de l'acide nitrique en phase organique. C'est pourquoi, ce travail se concentrera sur les spectres du ³¹P.

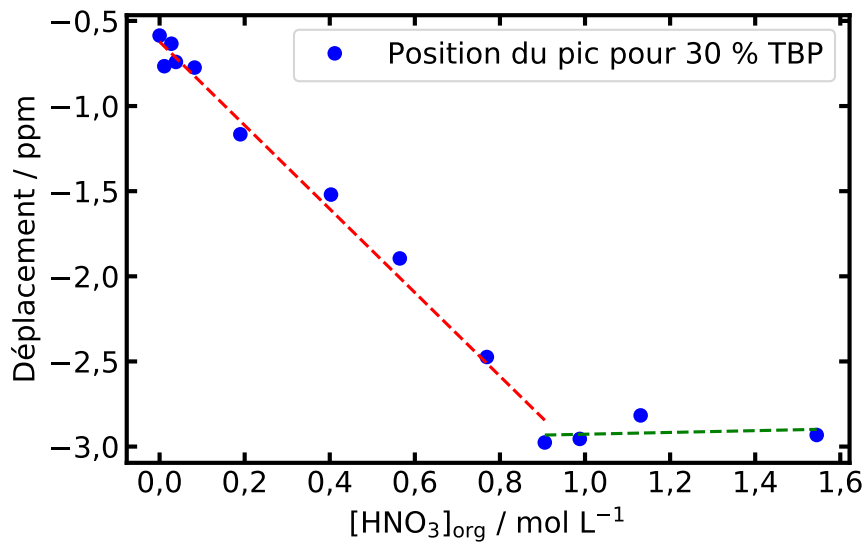
Ainsi, des spectres RMN du ³¹P ont été acquis pour chaque mélange préparé à deux proportions de TBP différentes (30 et 100 %) afin de voir l'évolution du déplacement du pic du TBP en fonction de la quantité d'acide nitrique dans la phase organique (figure 4.6). Sur les graphiques 4.6, le déplacement du pic se fait de façon linéaire jusqu'à atteindre un déplacement chimique d'environ -3 ppm. Pas de déplacement supplémentaire n'a été observé pour les solutions plus concentrées en acide. Lorsque la concentration d'acide est nulle, le déplacement chimique observé

correspond au groupement P=O sur lequel est fixée une molécule d'eau. Avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique, le pic se déplace vers les champs forts. Ce déplacement est dû au remplacement progressif des liaisons (TBP)(H₂O) par des liaisons (TBP)(HNO₃). Ce pic est donc une moyenne de l'ensemble des liaisons présentes sur le TBP (échange trop rapide).

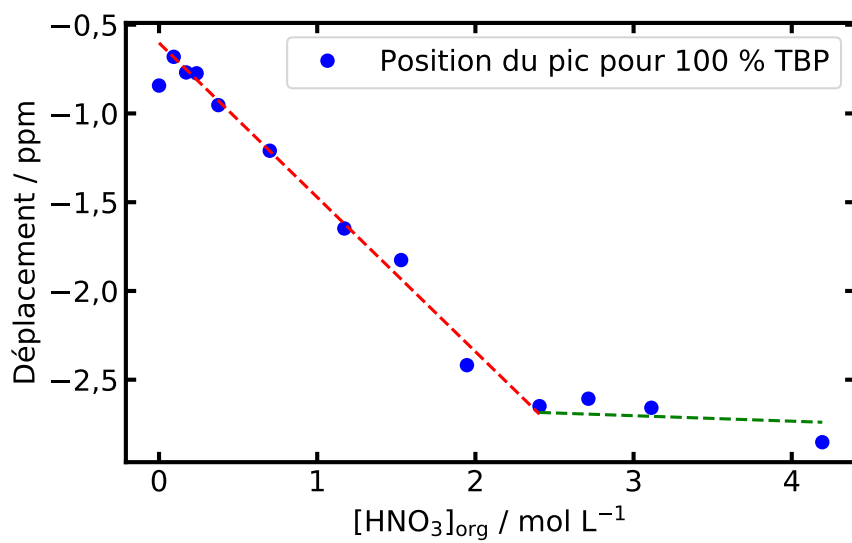
L'absence de variation à partir d'une concentration signifie que le phosphore (ou plus précisément l'oxygène relié au phosphore) ne possède pas de nouvelles interactions avec les molécules environnantes (notamment l'acide nitrique). Toute nouvelle liaison se formant à forte concentration d'acide n'est donc pas reliée directement au TBP. Ce comportement est conforme avec ce qui avait été observé par Ferraro en infra-rouge pour qui la liaison P=O du TBP ne réalise qu'une seule liaison avec une molécule d'acide nitrique. Cela permet donc de trancher la question de la position du second acide nitrique dans les groupements entre un TBP et deux HNO₃ : l'absence de mouvement pour le pic du phosphore à forte concentration d'acide nitrique signifie que les deux acides nitriques se lient entre eux.

Dans une tentative de déterminer les proportions de chacun des deux types de liaisons présents en solution, la variation du déplacement chimique est étudiée. En fixant, d'une part, le pic à 0 ppm comme 100 % de la liaison entre le TBP et l'eau et, d'autre part, le pic à -3 ppm comme 0 % de cette même liaison, les proportions des liaisons TBP-HNO₃ et TBP-H₂O en fonction de la concentration d'acide nitrique sont obtenues par régression des points expérimentaux. Le résultat est donné dans la figure 4.7.

Il est intéressant de comparer ce résultat à celui obtenu en infrarouge afin de voir si les proportions de liaisons obtenues sont similaires ou non selon la méthode employée. Le graphique 4.8 reprend ainsi les pourcentages de liaisons estimés par chacune des deux méthodes. Il apparaît ainsi que les deux méthodes renvoient des résultats similaires (notamment pour les mélanges dans 100 % TBP).

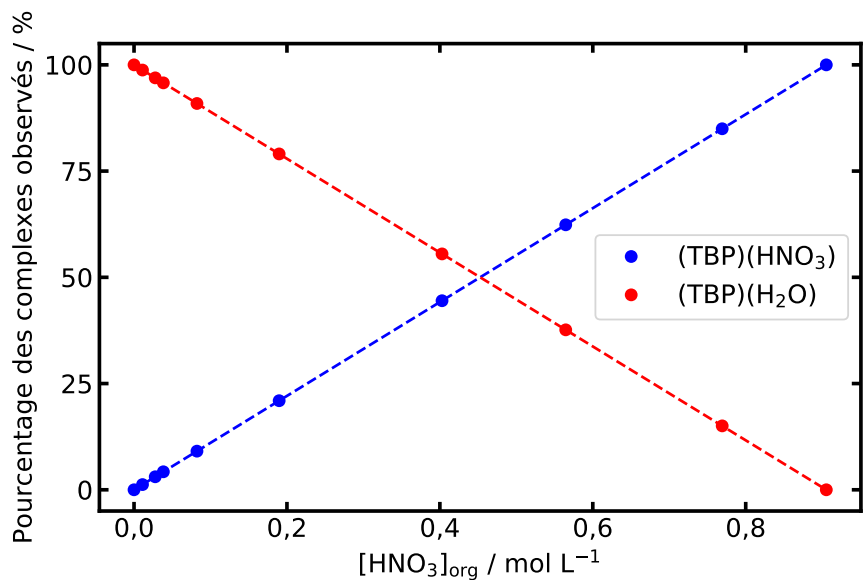


(a) Pour une proportion de TBP de 30 %

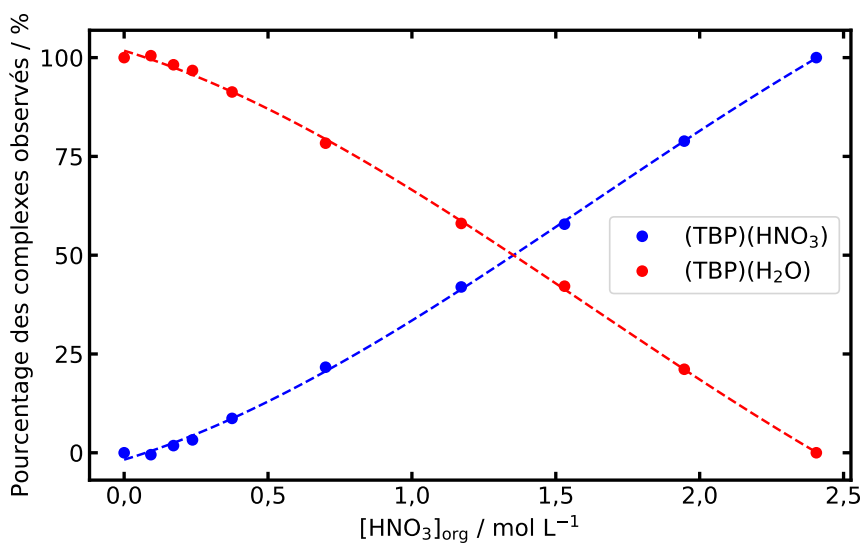


(b) Pour une proportion de TBP de 100 %

FIGURE 4.6 – Évolution du déplacement du pic du phosphore en RMN en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique.



(a) Pour une proportion de TBP de 30 %



(b) Pour une proportion de TBP de 100 %

FIGURE 4.7 – Évolution de la proportion des liaisons TBP-H₂O et TBP-HNO₃ en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique à partir du déplacement observé sur le spectre RMN du phosphore.

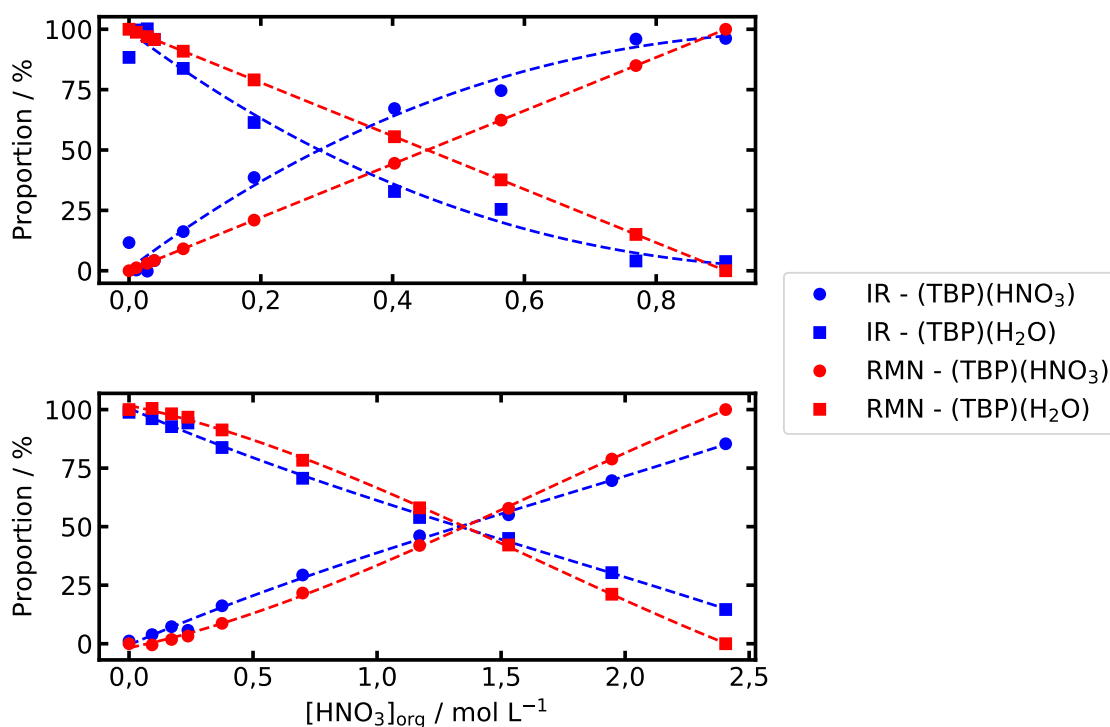


FIGURE 4.8 – Comparaison entre les proportions de liaisons obtenues par RMN et par IR. Graphiques représentés pour 30 (haut) et 100 % de TBP (bas).

4.2.5 Analyse de la variation de la viscosité et de la conductivité

Globalement peu étudiées pour les systèmes HNO₃/H₂O/TBP/TPH, la conductivité et la viscosité sont deux paramètres dont la variation en fonction de la concentration en acide nitrique en phase organique pourrait venir compléter les données déjà acquises.

Ces grandeurs sont mesurées pour chaque phase organique préparée. Les résultats sont disponibles dans les figures 4.9 et 4.10 et compilés dans le tableau 4.4. La variation de chacune des grandeurs possède une allure similaire quelle que soit la proportion de TBP dans le TPH et cette variation peut être divisée en trois régimes distincts.

Le fait que l'allure des courbes soit similaire signifie que la spéciation est probablement la même pour toute proportion de TBP. Cette conclusion est en accord avec les résultats des analyses infrarouges et RMN. Cela va permettre d'utiliser les résultats à 100 % de TBP pour estimer le comportement de l'acide nitrique dans le procédé PUREX. L'avantage est que les résultats pour le mélange dans 100 % de TBP sont plus facilement exploitables : la conductivité peut être mesurée dès les plus faibles concentrations d'acide nitrique en phase organique.

Les trois régimes identifiés vont maintenant être étudiés séparément dans les prochaines sections.

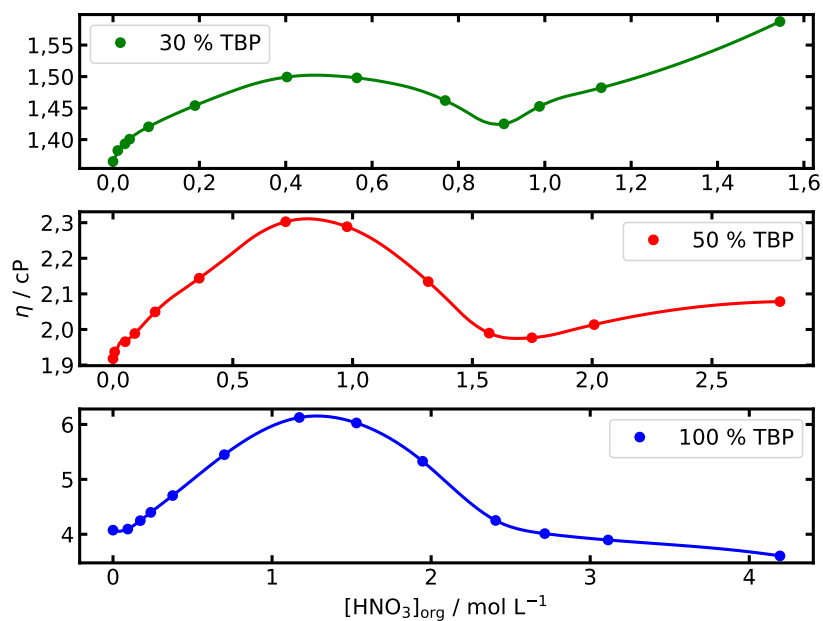


FIGURE 4.9 – Viscosités mesurées pour le système $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{TPH}$ à chaque proportion de TBP étudiée.

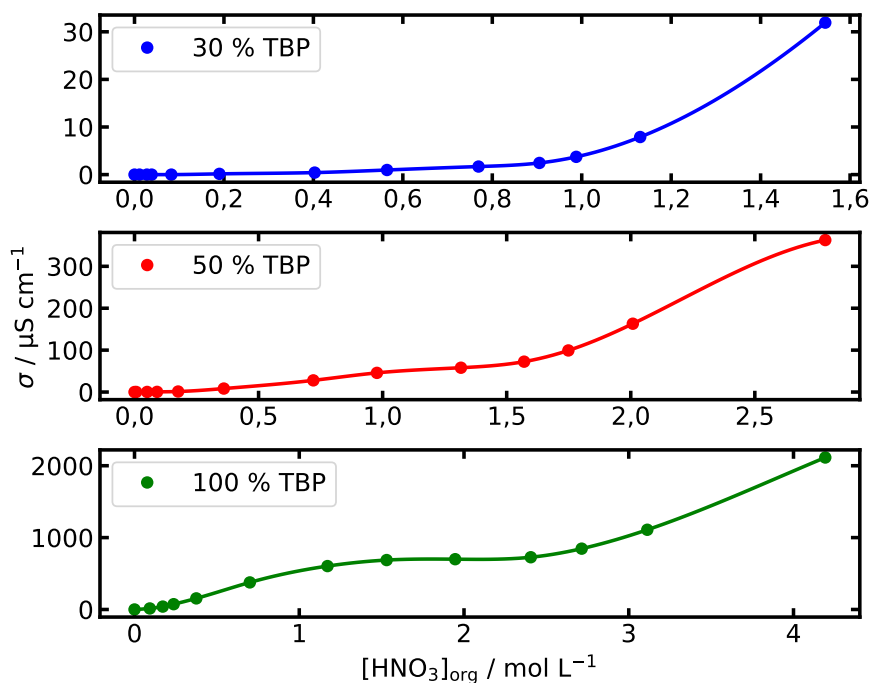


FIGURE 4.10 – Conductivités mesurées pour le système $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{TPH}$ à chaque proportion de TBP étudiée.

TABLEAU 4.4 – Résultats des mesures de viscosité et de conductivité.

[HNO ₃] _{org} / mol L ⁻¹			η / cP			σ / μS cm ⁻¹		
100 %	50 %	30 %	100 %	50 %	30 %	100 %	50 %	30 %
0	0	0	4,075	1,918	1,365	0	0	0
0,09	0,01	0,01	4,095	1,937	1,383	14,25	0,18	0
0,17	0,05	0,02	4,248	1,966	1,393	40,11	0,25	0
0,24	0,09	0,04	4,399	1,989	1,401	73,59	0,43	0
0,38	0,18	0,08	4,705	2,049	1,420	154,3	1,3	0
0,70	0,36	0,19	5,450	2,144	1,454	376,5	8,3	0,155
1,17	0,72	0,40	6,127	2,303	1,499	603,7	27,9	0,422
1,53	0,98	0,56	6,027	2,289	1,498	687,5	45,8	0,968
1,95	1,32	0,77	5,329	2,134	1,462	699,6	58,0	1,690
2,41	1,57	0,91	4,251	1,990	1,425	726,8	72,5	2,449
2,71	1,75	0,99	4,012	1,977	1,453	846,2	99,3	3,731
3,11	2,01	1,13	3,896	2,014	1,482	1109	163	7,895
4,19	2,78	1,54	3,606	2,078	1,587	2114	363	31,92

4.2.5.1 Premier régime

Pour les solutions dans 100 % de TBP, le premier régime correspond à des concentrations d'acide nitrique comprises entre 0 et environ 1,3 mol L⁻¹. Pour ce premier régime, la conductivité et la viscosité croissent avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique en phase organique et l'acide nitrique est fortement dilué en solution.

Pour la conductivité, une augmentation linéaire est observée. De ce comportement, il est possible de déterminer le rayon des ions. La relation de Nernst Einstein permet de calculer le rayon pour le système étudié, c'est à dire en négligeant la présence d'eau et en considérant que $r_{H^+} \approx r_{NO_3^-}$ ((4.3)). Les équations utilisées dans cette section sont présentées en annexe VIII.

$$r = \frac{e^2 C N_a}{3\pi\eta\sigma} \quad (4.3)$$

Dans cette équation, la concentration C est celle de l'acide nitrique et la viscosité est celle du solvant. Pour cette dernière, deux valeurs sont possibles en fonction de si le solvant est considéré comme étant le TBP seul ou si l'eau présente est également prise en compte. En effet, comme la conductivité d'un mélange TBP/H₂O est égale à zéro, son effet peut être considéré négligeable.

Numériquement, le tableau 4.5 est obtenu.

Avec des rayons près de 40 fois plus élevés au minimum que la taille d'un anion seul (l'ion NO₃⁻ possède un rayon de 1,79 Å), les valeurs obtenues montrent que l'acide nitrique n'est pas entièrement dissocié. Pour déterminer la taille du rayon de l'ion dissocié, il faut utiliser la viscosité et la théorie d'Einstein (voir annexe VIII).

En traçant la viscosité en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique, une droite est obtenue pour de faibles concentrations d'acide nitrique (figure 4.11). L'équation de la droite est obtenue par régression linéaire telle que :

$$\eta = b + a[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 3,950 + 2,074[\text{HNO}_3]_{\text{org}} \quad (4.4)$$

TABLEAU 4.5 – Taille du rayon des ions en solution calculée pour différentes concentrations d'acide nitrique en phase organique.

$[\text{HNO}_3]_{\text{org}} / \text{mol L}^{-1}$	$R / \text{Å}$ (solvant = TBP)	$R / \text{Å}$ (solvant = TBP/ H_2O)
0,17	172	198
0,24	130	149
0,38	98	113
0,70	75	86
1,17	78	90
Moyenne	111	127

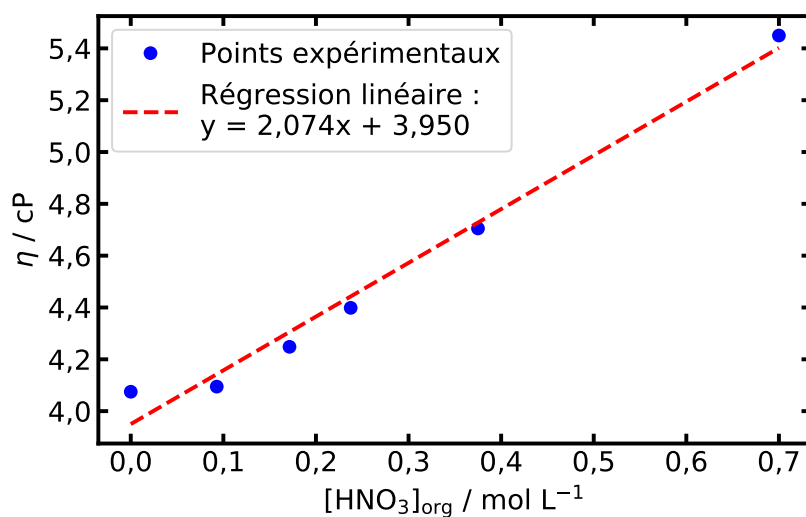


FIGURE 4.11 – Représentation de la linéarité de la viscosité pour les solutions faiblement concentrées en acide nitrique.

En reprenant les équations (VIII.15) et (VIII.16) de la partie théorique, la relation suivante est obtenue :

$$\frac{\eta}{\eta^*} = 1 + 2,5 \times \frac{4}{3} \pi r^3 C = 1 + \frac{10}{3} \pi r^3 C \quad (4.5)$$

avec C la concentration telle que :

$$C = 1000 \mathcal{N}_a [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \quad (4.6)$$

lorsque $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ est donné en mole par litre. D'où :

$$\eta = \eta^* + \frac{10}{3} \pi r^3 \eta^* (1000 \mathcal{N}_a [\text{HNO}_3]_{\text{org}}) \quad (4.7)$$

Par identification avec l'équation (4.5) :

$$a = \frac{10}{3} \pi r^3 \eta^* 1000 \mathcal{N}_a \quad (4.8)$$

Il apparaît alors :

$$r = \sqrt[3]{\frac{a}{\frac{10}{3} \pi b 1000 \mathcal{N}_a}} \quad (4.9)$$

Numériquement, le rayon obtenu vaut $4,37 \times 10^{-10}$ m soit environ 4 Å. Cette taille est très semblable à un rayon hydrodynamique de l'acide nitrique dans le TBP.

Il permet de déterminer un ordre de grandeur du pourcentage d'acide nitrique dissocié en phase organique à partir du rayon obtenu à l'aide de la conductivité et de la relation de Nernst Einstein. Cet ordre de grandeur est ainsi estimé entre 2 et 5 % environ.

En conclusion, pour ce premier régime, tout indique que l'acide nitrique est dilué, faiblement dissocié (entre 2 et 5 % environ) avec une taille effective de 4 Å. Les molécules d'acide nitrique en solution sont éloignées comme le montre le comportement linéaire.

Ce comportement dilué est celui qui a par exemple été observé par Ivanov et coll. lors de simulations moléculaires et dont la représentation peut être reprise ici (voir figure 4.12).[146]

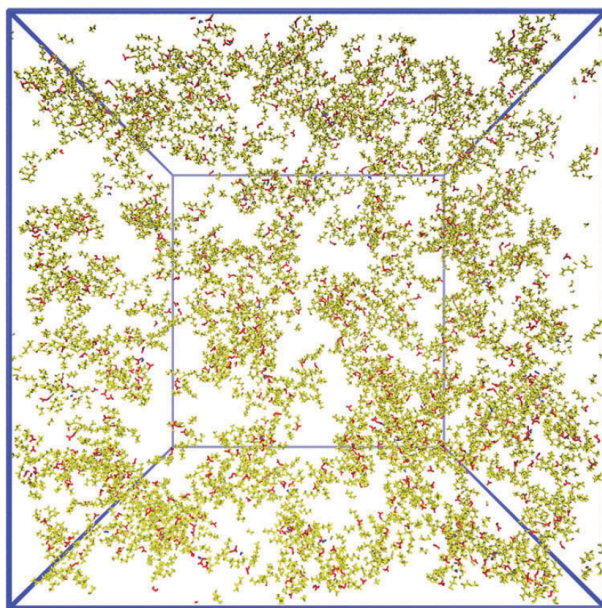


FIGURE 4.12 – Représentation par simulation moléculaire des interactions entre molécules en phase organique réalisée par Ivanov et al pour un mélange faiblement concentré en acide nitrique.[146] Le TBP est représenté en jaune, l’acide nitrique en rouge et l’eau en bleu. Le mélange étudié ici est dilué dans du *n*-dodécane qui n’est pas représenté sur la figure pour une question de clarté.

4.2.5.2 Deuxième régime

Le deuxième régime correspond à des concentrations d’acide nitrique comprises entre environ 1,3 et 2,5 mol L⁻¹ (toujours par rapport à 100 % TBP). À ce régime, la viscosité diminue pour revenir environ à la valeur initiale sans acide et la conductivité stagne.

Ce comportement peut être interprété comme la formation de gouttes ou de clusters en solution. En effet, les molécules d’acide nitrique initialement diluées dans le TBP vont s’associer entre elles pour former des régions où la concentration d’acide nitrique est plus importante. Par conséquent, la viscosité va tendre vers une moyenne des deux espèces en solution (TBP et acide nitrique). La viscosité de l’acide nitrique étant faible, celle de la solution diminue. En ce qui concerne la conductivité, l’acide nitrique bloqué dans les gouttes ne peut pas former les ions H⁺ et NO₃⁻ et donc ne conduit pas le courant. Ainsi la conductivité reste constante malgré l’augmentation de la quantité d’acide en solution.

4.2.5.3 Troisième régime

Le troisième et dernier régime observé correspond à des concentrations d’acide nitrique supérieures à 2,5 mol L⁻¹. Ici, la viscosité a un comportement qui varie selon la proportion de TBP en solution. Cependant, quel que soit le pourcentage de TBP, l’influence de l’augmentation de la concentration d’acide nitrique en solution est la même : la viscosité tend vers celle de l’acide nitrique concentré. La conductivité augmente de nouveau lors de ce troisième régime.

La conclusion de ces observations est que les gouttes qui s’étaient formées au régime précédent vont maintenant se mettre à percoler et former un réseau continu. La formation de ce réseau continu va permettre aux ions H⁺ et NO₃⁻ de se déplacer ce qui explique l’augmentation de la conductivité. Lors de régime, la viscosité évolue comme si le TBP était dilué dans l’acide nitrique.

Ce comportement en réseau est similaire à celui observé en simulation moléculaire par Ivanov et coll. à forte concentration comme le montre la figure 4.13.[146]

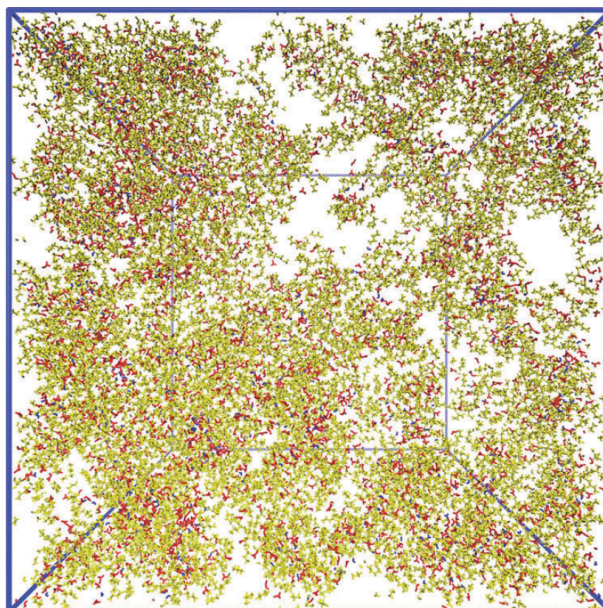


FIGURE 4.13 – Représentation par simulation moléculaire des interactions entre molécules en phase organique réalisée par Ivanov et al pour un mélange fortement concentré en acide nitrique.[146] Le TBP est représenté en jaune, l’acide nitrique en rouge et l’eau en bleu. Le mélange étudié ici est dilué dans du *n*-dodécane qui n’est pas représenté sur la figure pour une question de clarté.

4.2.5.4 Synthèse des trois régimes

En conclusion, pour de faibles concentrations, l’acide nitrique est dilué en solution. Puis, pour des concentrations allant jusqu’à $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ (TBP 100 %), l’acide nitrique forme des gouttes en solution. Enfin, passée cette concentration, un réseau d’acide nitrique est formé. Cela impacte fortement la conductivité et la viscosité. Ces trois régimes montrent un changement de spéciations des espèces en solution en fonction de la concentration d’acide nitrique en phase organique. La synthèse de l’impact de ces régimes est disponible dans le tableau 4.6. Jusqu’alors, ces trois régimes n’avaient jamais été observés dans la littérature.

Par conséquent, la partie suivante aura pour but de lier ces résultats aux autres méthodes d’analyse (infrarouge et RMN) réalisées précédemment. L’objectif sera de voir si certains changements observés avec ces méthodes coïncident avec les changements de régimes.

TABLEAU 4.6 – Synthèse des observations et conclusions des trois régimes observés

	Gamme d'acidité (TBP 100 %)	Conductivité	Viscosité	Conclusion
1 ^{er} régime	< 1,3 M	↗	↗	Acide nitrique dilué en solution
2 ^e régime	1,3 à 2,5 M	→	↘	Formation de clusters
3 ^e régime	> 2,5 M	↗	Tend vers η_{HNO_3}	Formation d'un réseau continu

4.2.6 Comparaison des différentes méthodes analytiques

4.2.6.1 Liens entre les changements de régimes et les méthodes d'analyse utilisées

Sur les isothermes d'extraction (voir figures 3.1 et 3.2 du chapitre 3), deux principaux changements sont observés. Tout d'abord, l'isotherme d'extraction de l'acide nitrique présente un point d'inflexion pour une valeur d'environ 9 M d'acide nitrique en phase aqueuse. Ensuite, l'isotherme d'extraction de l'eau possède un minimum pour une concentration d'acide nitrique similaire. Ces deux phénomènes surviennent pour une concentration d'acide nitrique en phase organique qui correspond à celle du passage du deuxième au troisième régime. Il est intéressant de remarquer que la conductivité reste constante lors du deuxième régime alors même que la quantité d'acide nitrique en solution continue d'augmenter. Cela va dans le sens de la formation de clusters riches en acide nitrique qui ne sont donc que partiellement conducteurs.

Sur la RMN du ^{31}P , seul le passage du deuxième au troisième régime est visible. Il coïncide avec la fin de la variation du déplacement chimique du pic du phosphore avec l'augmentation de l'acide nitrique en phase organique. Le passage au troisième régime semble donc s'effectuer quand toutes les liaisons entre le TBP et l'eau ont disparu et qu'elles ont été remplacées par des liaisons entre le TBP et l'acide nitrique.

Enfin, ce changement entre les deuxième et troisième régimes est également visible et correspond à l'apparition du deuxième pic caractéristique de l'élongation de la liaison NOO en infrarouge. Cela signifie que le troisième régime commence lorsque des liaisons $\text{HNO}_3\text{-HNO}_3$ apparaissent. Le changement du premier régime au second est également visible grâce au pic caractéristique de la liaison P=O. En effet le changement de régime correspond au moment où le complexe possédant un acide nitrique devient majoritaire devant le complexe aqueux (l'intensité du pic à 1205 cm^{-1} devient plus importante que celle à 1265 cm^{-1}).

En conclusion, le passage du premier au deuxième régime apparaît lorsque les liaisons TBP- HNO_3 deviennent majoritaires devant les liaisons TBP- H_2O et le passage du deuxième au troisième apparaît à la disparition des liaisons TBP- H_2O , pour le maximum de liaison TBP- HNO_3 et à l'apparition des liaisons $\text{HNO}_3\text{-HNO}_3$.

Ainsi, il existe d'importantes corrélations entre les liaisons se formant en solution et les différents régimes observés. Le tableau 4.7 rassemble toutes les observations faites pour chaque méthode en fonction du régime.

4.2.6.2 Justification de la présence d'un réseau continu

La formation d'un réseau continu d'acide nitrique à forte concentration permet de justifier la présence de liaisons entre deux molécules d'acide nitrique ou l'augmentation de la concentration d'eau. La structure en réseau permettant une plus grande stabilité dans la phase organique des liaisons formées avec des molécules d'acide et d'eau. Ces trois régimes devront être pris en

TABLEAU 4.7 – Influence des trois régimes en fonction de la méthode d’analyse

1 ^{er} régime	
IR	Une liaison TBP-H ₂ O et apparition d’une liaison TBP-HNO ₃
RMN	Déplacement régulier du pic : liaison TBP-HNO ₃
Conductivité	↗
Viscosité	↗
Isothermes d’extraction	[HNO ₃] _{org} ↗ et [H ₂ O] _{org} ↘
HNO ₃ est dilué	
2 ^e régime	
IR	La liaison TBP-HNO ₃ devient majoritaire devant la liaison TBP-H ₂ O
RMN	Déplacement régulier du pic : liaison TBP-HNO ₃
Conductivité	→
Viscosité	↘
Isothermes d’extraction	[HNO ₃] _{org} ↗ et [H ₂ O] _{org} ↘
Formation de clusters	
3 ^e régime	
IR	Plus de liaison TBP-H ₂ O, apparition d’une liaison HNO ₃ -HNO ₃
RMN	Fin du déplacement : tout le TBP est lié avec un HNO ₃
Conductivité	↗
Viscosité	→/↗
Isothermes d’extraction	[HNO ₃] _{org} ↗ et [H ₂ O] _{org} ↗
Formation d’un réseau continu	

compte lors de l'élaboration des futurs modèles de spéciation. Cependant, avant de commencer à réaliser un tel modèle, le rôle exact de l'eau dans ces mélanges devra être élucidé. Jusqu'à maintenant, c'est majoritairement l'acide nitrique qui a été observé par les différentes méthodes utilisées. En RMN, le déplacement est dû à la formation d'une liaison entre le TBP et HNO_3 . En infrarouge, le déplacement ou l'apparition de pics sont surtout liés à la concentration d'acide du mélange... Au final, l'eau est souvent négligée au point de n'être parfois pas prise en compte dans certains modèles déjà proposés.[153] Ainsi, comme il semble difficile d'observer les liaisons mettant en jeu l'eau dans ces mélanges, plutôt que d'essayer de la voir là où elle est présente, ce sont les conséquences de son absence qui seront étudiées.

4.3 Analyse des systèmes HNO_3 /TBP : détermination du rôle de l'eau

En étudiant des mélanges ne contenant que de l'acide nitrique et du TBP, il va être possible de voir indirectement le rôle qu'avait l'eau dans les mélanges en contenant. Comme la présence de diluant (TPH) n'a pas d'impact sur la spéciation, seuls des mélanges contenant du TBP pur ont été utilisés. En effet, c'est pour cette proportion que les variations sont les plus visibles.

En réalisant des tests d'extraction avec de l'acide nitrique fumant (pureté supérieure à 99 %), il est possible d'observer le comportement du mélange lorsqu'il n'y a pas d'eau. Pour éviter la formation d'eau liée à la réaction entre l'acide nitrique et l'oxygène de l'air, les mélanges ont été préparés sous argon.

Ainsi, différents volumes d'acide nitrique sont versés dans des solutions de TBP pur. Le but est de simuler l'étape d'extraction faite pour le système avec de l'eau de telle sorte à obtenir une gamme de concentration suffisamment large pour reproduire les différentes concentrations obtenues précédemment. Cette méthode est utilisée car lorsqu'un volume d'acide nitrique fumant est mis en contact avec une phase de TBP, l'acide est extrait jusqu'à saturation. Les volumes d'acide nitrique fumant utilisés sont disponibles dans le tableau 4.8. Quant au volume de TBP, celui-ci est de 10 mL et il est gardé constant pour toutes les solutions. Le maximum de solubilité n'ayant pas été obtenu, aucune étape de séparation des phases n'a été nécessaire. Ainsi, les analyses se faisaient de façon quasiment instantanée. L'avantage est d'être sûr de s'affranchir de la réaction d'hydrolyse de l'acide nitrique.

TABLEAU 4.8 – Volume d'acide nitrique fumant ajouté dans 10 mL de TBP.

V / μL	50	100	200	500	750	1000	1500	2000
-------------------	----	-----	-----	-----	-----	------	------	------

Dans un premier temps, le but est d'observer tout changement de comportement entre les deux systèmes (avec et sans eau). Puis, dans un second temps, il sera nécessaire d'expliquer les différences ou les similitudes observées car ce seront elles qui permettront de voir si la présence d'eau peut être négligée lors de la spéciation de l'acide nitrique en phase organique. Chaque résultat d'analyse sera décrit et comparé avec ceux en présence d'eau dans les parties suivantes.

4.3.1 Mesure de la masse volumique

Comme précédemment, la première mesure réalisée est celle de la masse volumique qui permet de déterminer la concentration d'acide nitrique en phase organique. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.9 complété avec les valeurs calculées de la concentration (la masse volumique de l'acide nitrique fumant est de $1,513 \text{ g m}^{-3}$). La figure 4.14 présente la régression permettant de lier la concentration et la masse volumique pour toute la gamme étudiée.

TABLEAU 4.9 – Masse volumique et concentration en acide nitrique de chaque solution TBP-HNO₃. Les valeurs suivies d'un astérisque indiquent une valeur calculée.

V / μL	0	50	100	200	500
ρ / g m^{-3}	0,9722	0,9744	0,9765	0,9810*	0,9937
C / mol L^{-1}	0	0,1194	0,2375	0,4700	1,1385
V / μL	750	1000	1500	2000	
ρ / g m^{-3}	1,0048*	1,0155	1,0345*	1,0525	
C / mol L^{-1}	1,6668	2,1704	3,1073	3,9648	

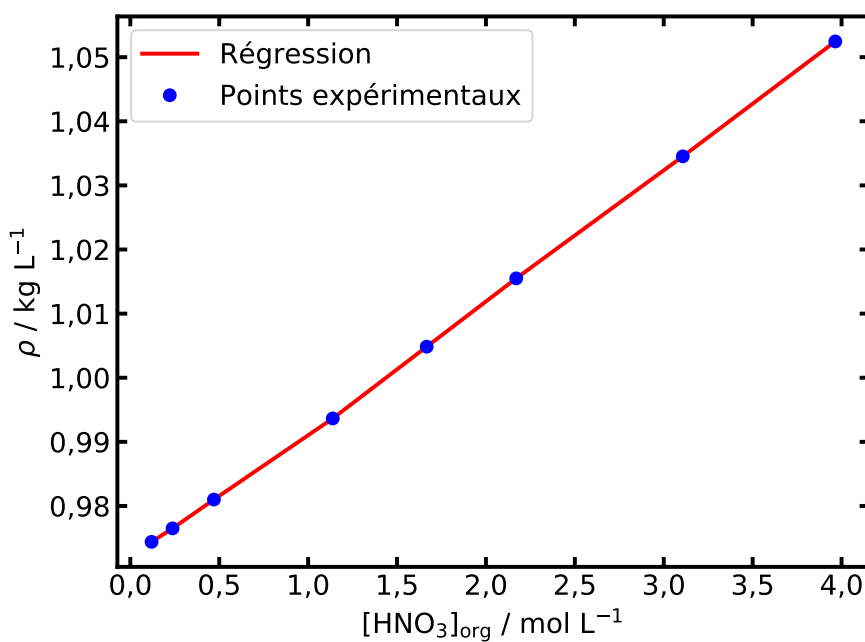


FIGURE 4.14 – Masse volumique d'une solution TBP-HNO₃ en fonction de la concentration en acide nitrique.

Ces solutions permettent de couvrir la gamme d'acidité rencontrée dans la solution à 100 % de TBP en présence d'eau (entre 0 et 4,19 mol L^{-1}).

4.3.2 Spectroscopie infrarouge

En se basant sur les différents déplacements et apparitions de pics observés pour les mélanges en présence d'eau, les spectres obtenus pour les solutions TBP/HNO₃ ont été analysés. Les spectres obtenus pour les différentes solutions sont représentés sur la figure 4.15. Les principaux pics qui avaient été étudiés précédemment sont observés ce qui indique que les mêmes liaisons sont présentes. Le seul pic ayant disparu est celui de la liaison entre le TBP et l'eau (cela confirme que la réaction d'hydrolyse entre l'air et l'acide nitrique ne s'est pas produite). En effet, le pic caractéristique de la liaison P=O qui variait de 1265 cm⁻¹ ((TBP)(H₂O)) à 1205 cm⁻¹ ((TBP)(HNO₃)) varie désormais de 1285 cm⁻¹ (TBP seul) à 1205 cm⁻¹ à cause de l'absence d'eau. Cela confirme donc que ce déplacement était bien lié à la présence d'eau dans le système.

Les pics liés au TBP qui ne dépendaient pas de la présence d'acide sont identiques pour les deux systèmes (avec ou sans eau). Il en va de même pour les pics liés à la présence de l'acide nitrique, que ce soit l'épaule du pic à 1650 cm⁻¹ ou le pic caractéristique des ions nitrate près de 1400 cm⁻¹.

L'eau ne semble donc n'avoir aucun impact sur la longueur d'onde des pics indiquant une liaison entre une molécule de TBP et une molécule d'acide nitrique. Il n'est cependant pas possible de conclure si cela signifie que l'eau ne présente aucune liaison avec l'acide ou si c'est juste que son influence sur la liaison est trop faible pour être détectée. À l'opposée, l'absence du pic à 1265 cm⁻¹ indique qu'à faible acidité, la P=O interagit avec des molécules d'eau.

La similitude des spectres montre que les groupements se formant dans chacun des systèmes ne présentent pas plus d'une liaison avec l'oxygène de la liaison P=O. La présence d'une seconde liaison sur cet oxygène aurait certainement été observée en infrarouge en raison de l'importante sensibilité de celle-ci (variation importante en fonction de la liaison établie). Seules trois longueurs d'onde ont été relevées et chacune a été attribuée : 1285 cm⁻¹ pour le TBP seul, 1265 cm⁻¹ pour une liaison entre le TBP et l'eau et enfin 1205 cm⁻¹ pour une liaison entre le TBP et l'acide nitrique.

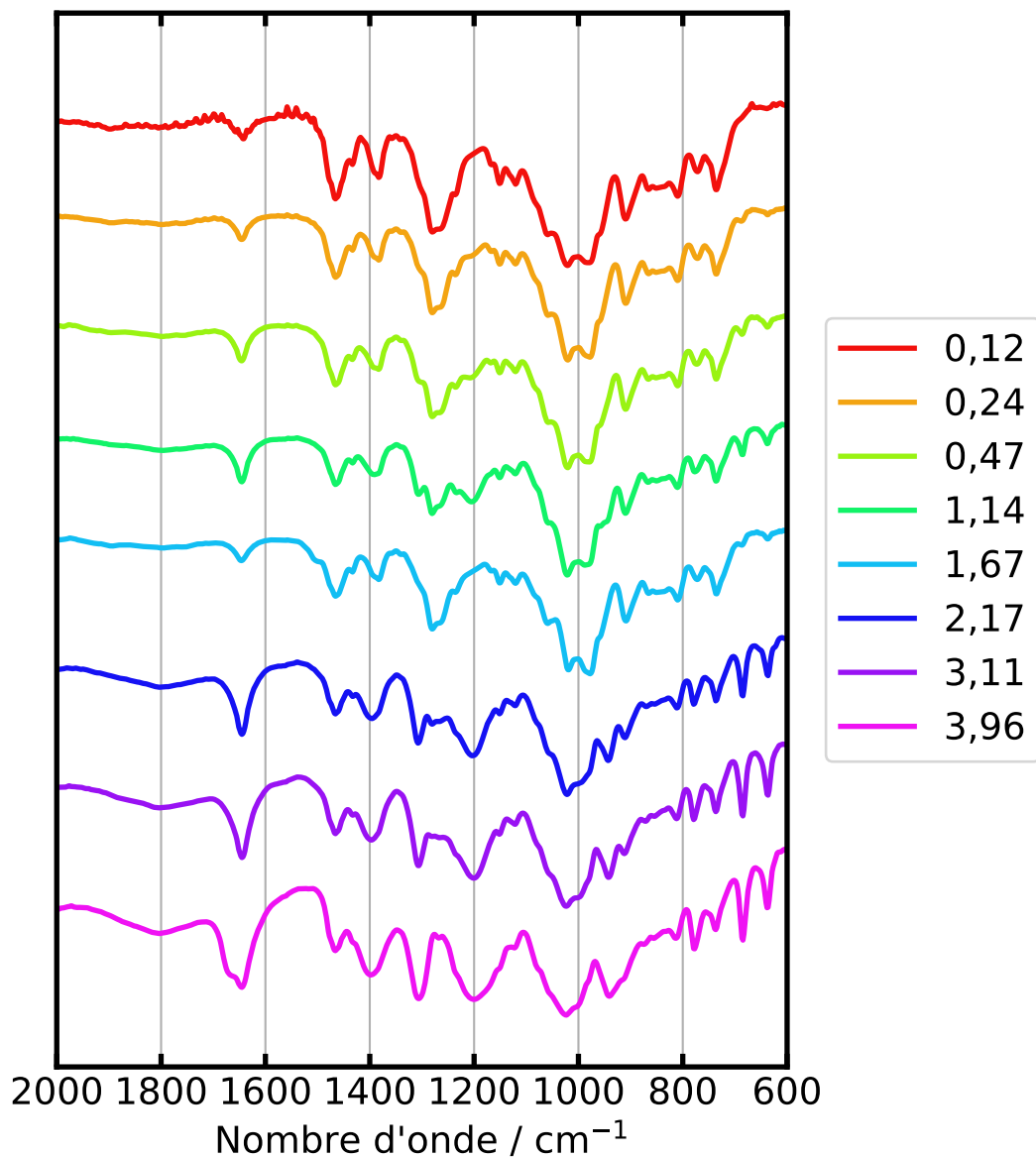


FIGURE 4.15 – Spectre infrarouge de la gamme 600 à 2000 cm^{-1} pour les mélanges TBP/ HNO_3 fumant. Le volume indiqué est celui de la quantité d'acide ajouté dans 10 mL de TBP.

4.3.3 Mesure de résonance magnétique nucléaire

De la même façon que ce qui a été fait pour les spectres infrarouges, les spectres ^{31}P obtenus par RMN sont comparés entre les deux systèmes. Pour rappel, en présence d'eau, la variation du déplacement chimique vers les champs forts était constante avec l'augmentation de la concentration d'acide en phase organique jusqu'à atteindre une valeur de -3 ppm. Une fois cette valeur atteinte, aucun déplacement supplémentaire n'était observé malgré l'augmentation de la concentration d'acide en solution. Le déplacement avait donc été attribué à une liaison entre le TBP et l'acide nitrique. En analysant des solutions contenant uniquement de l'acide nitrique et du TBP, il est apparu que le comportement observé pour ces solutions est identique à celui décrit précédemment. Les résultats pour le système contenant de l'acide nitrique fumant sont disponibles dans la figure 4.16. Ainsi, en ne considérant que cette expérience, il n'est toujours pas possible de déterminer le rôle exact de l'eau dans la spéciation de l'acide nitrique. Cependant, il est possible d'en tirer quelques conclusions : ce résultat confirme la présence d'une liaison entre l'acide nitrique et le TBP et, de plus, il conforte l'idée d'une liaison acide nitrique - acide nitrique puisque aucune variation du déplacement chimique n'a été observée pour les solutions les plus concentrées.

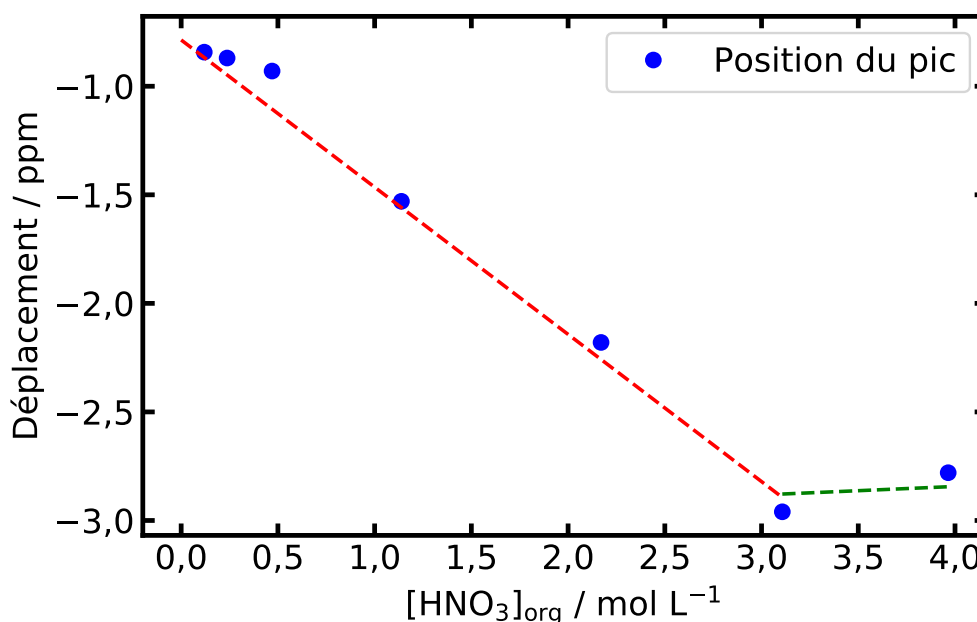


FIGURE 4.16 – Évolution du déplacement du pic du phosphore en RMN en fonction du volume d'acide nitrique fumant en phase organique.

4.3.4 Analyse de la variation de la viscosité et de la conductivité

Si les différences entre les deux systèmes ont pour l'instant été minimales, les résultats obtenus pour la viscosité et la conductivité varient grandement selon le système étudié (figure 4.17). En effet, alors que trois régimes avaient été observés en présence d'eau, ces derniers ont totalement disparu avec l'acide nitrique fumant.

Ainsi, quelle que soit la concentration d'acide en phase organique, la viscosité reste pratiquement constante pour toute la gamme étudiée avec un écart d'un peu plus d'un dixième de centiPoise entre le minimum et le maximum (contre plusieurs centiPoises pour les systèmes en

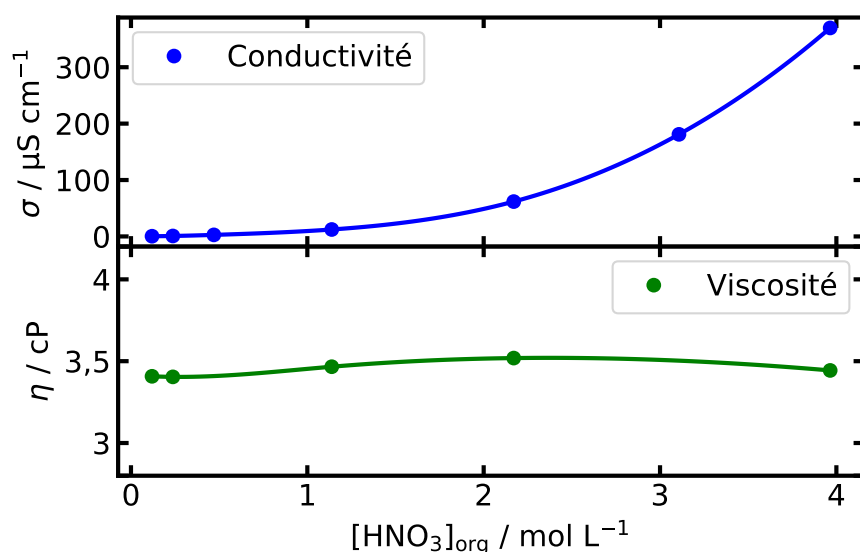


FIGURE 4.17 – Évolution de la conductivité et de la viscosité en fonction du volume d'acide nitrique fumant en phase organique.

présence d'eau). Pour la conductivité, la figure 4.17 montre une croissance continue sans le plateau qui délimitait les différents régimes observés pour le système en présence d'eau. L'absence de variation de la viscosité empêche de tirer toute conclusion quant aux possibles liaisons qui existeraient entre l'acide et le TBP. De la même façon, le fait que la conductivité augmente très faiblement lorsque la concentration en acide nitrique croît montre que le milieu est peu conducteur (variations de l'ordre de quelques centaines de microSiemens par centimètre). Cependant, lorsque que ces résultats sont comparés au système avec de l'eau, ils permettent de mettre en évidence la présence de liaisons entre l'eau et l'acide nitrique au sein des mélanges HNO₃/H₂O/TBP/TPH. Finalement, c'est par cette absence de régimes que l'importance que prend l'eau dans la spéciation de l'acide nitrique en phase organique apparaît.

La viscosité du TBP saturé en eau étant connue (environ 4 cP) et supérieure à celle du TBP sec, la présence de liaison entre l'acide nitrique et l'eau est évidente, la viscosité du mélange TBP/acide nitrique/eau atteignant par moment 6 cP.

Pour la conductivité, l'absence de plateau pour le système sans eau tend à renforcer l'hypothèse de la formation de clusters en solution pour le système en présence d'eau. Le rôle de l'eau paraît alors essentiel en semblant être l'élément permettant de stabiliser ces clusters. La présence seule de l'acide en phase organique ne permet pas la formation de réseaux comme ceux observés pour le système en présence d'eau comme le montre l'évolution de la conductivité ou de la viscosité. La conductivité apparaît également d'un ordre de grandeur plus faible qu'en présence d'eau. Cela indique que l'eau joue un rôle fondamental dans la dissociation de l'acide nitrique.

4.3.5 Comparaisons des différents systèmes

De nombreuses conclusions peuvent être faites en comparant les résultats des différentes méthodes. Si les différences observées pour la viscosité et la conductivité ont permis de mettre en évidence le rôle que jouait l'eau dans la formation des clusters, il faut encore déterminer quelles liaisons se forment exactement. En comparant les deux systèmes étudiés entre eux (voir figure 4.10), il est apparu que la majorité des liaisons observées sont entre le TBP et l'acide

TABLEAU 4.10 – Différences observées entre les deux systèmes étudiés pour chaque analyse.

Méthodes	Observations
IR	Perte de déplacement lié à la liaison TBP-H ₂ O. Déplacement similaires pour le reste
RMN	Comportement identique au 1 ^{er} système
Conductivité	Augmente en continue : perte des 3 régimes
Viscosité	Reste constant : perte des 3 régimes

nitrique ou entre deux molécules d'acide. C'est notamment le cas en RMN et en infrarouge où les déplacements observés ne dépendent que de la proportion d'acide nitrique en phase organique. L'étude de ces déplacements ayant d'ailleurs permis d'avoir une idée de la proportion de ces liaisons en solution à chaque concentration étudiée. Les liaisons mettant en jeu de l'eau sont plus difficiles à observer. S'il est possible de citer la liaison entre le TBP et l'eau observée en infrarouge pour les faibles acidités, aucune liaison entre l'eau et l'acide nitrique n'a pu être observée par ces méthodes. C'est indirectement que ces liaisons sont apparues. En utilisant les résultats des analyses de viscosité et de conductivité, les changements de comportement entre les deux systèmes permettent de se rendre compte de la présence de telles liaisons. Cependant, n'étant pas possible de les observer directement il est difficile d'estimer leur proportion dans la phase organique. Afin de résoudre ce problème, ce sont les isothermes d'extraction qui devront être utilisés. En effet, les quantités d'acide et d'eau extraites par le TBP étant connues quelle que soit la concentration d'acide en solution, il est possible d'estimer le nombre de liaisons entre l'acide et l'eau en phase organique ce qui imposera par la même occasion l'existence de certains groupements en solution.

Grâce aux isothermes d'extraction, il est possible de savoir quelles quantités d'acide nitrique, d'eau et de TBP sont présentes en solution. De manière générale, la représentation de ce système est faite à travers deux graphiques différents montrant l'évolution de l'acide nitrique ou de l'eau en fonction de la concentration d'acide nitrique dans la phase aqueuse à l'équilibre. Cependant, afin de pouvoir utiliser facilement ces données, la représentation qui sera faite ici est celle d'un diagramme ternaire pour lequel les pourcentages molaires de chacun des constituants seront calculés. Ce sont les données de Davis qui seront utilisées ici car les concentrations ont été données pour chacun des trois constituants du système et que la composition des phases aqueuses est également connue.[127] Ces dernières sont répertoriées dans le tableau 4.11. Une fois la proportion de chaque espèce connue, il devient possible de tracer un diagramme ternaire de ce système (les données en phase aqueuse permettent quant à elles de tracer les binodales correspondantes). Celui-ci est donné en figure 4.18. Sur ce diagramme, il apparaît que la proportion de TBP est d'environ 50 % au départ et que celle-ci se maintient jusqu'à ce que les proportions d'acide et d'eau augmentent toutes deux une fois de fortes acidités atteintes. Ce changement s'opère d'ailleurs au niveau du passage du deuxième au troisième régime et indique donc un changement important de la spéciation. Le diagramme obtenu est similaire à celui qui avait été fait dans la littérature par Pushlenkov et coll.[178]

TABLEAU 4.11 – Les données de concentration selon Davis pour les mélanges TBP, acide nitrique et eau.[127]

[HNO ₃] _{aq}	[HNO ₃] _{org}	[H ₂ O] _{org}	[TBP]	[HNO ₃] _{aq}	[HNO ₃] _{org}	[H ₂ O] _{org}	[TBP]
0,119	0,051	3,47	3,422	4,07	2,35	1,9	3,172
0,148	0,063	3,59	3,413	4,15	2,335	1,92	3,178
0,3	0,2	3,59	3,394	4,356	2,488	1,57	3,168
0,465	0,365	3,5	3,375	5,22	2,7	1,6	3,128
0,465	0,375	3,48	3,376	5,455	2,799	1,3	3,133
0,468	0,375	3,41	3,383	5,55	2,9	1,39	3,106
0,556	0,486	3,47	3,361	5,57	2,87	1,43	3,107
0,56	0,47	3,49	3,363	5,66	2,87	1,43	3,111
0,739	0,645	3,45	3,339	5,868	3,011	1,31	3,097
0,739	0,655	3,41	3,339	6,265	3,005	1,15	3,108
0,765	0,658	3,06	3,366	6,52	3,09	1,31	3,082
0,81	0,727	3,36	3,333	7,35	3,16	1,23	3,074
0,831	0,735	3,36	3,332	7,39	3,24	1,23	3,063
0,874	0,771	3,25	3,335	7,44	3,28	1,23	3,053
1,085	0,932	3,27	3,307	7,45	3,253	1,06	3,071
1,12	0,955	3,26	3,307	7,45	3,27	1,23	3,058
1,17	0,997	3,26	3,3	8,353	3,431	0,96	3,051
1,69	1,3	2,97	3,273	8,98	3,66	1,23	2,993
1,77	1,35	2,94	3,267	9,07	3,64	1,19	3,001
1,943	1,433	2,82	3,26	9,34	3,72	1,26	2,981
2,292	1,632	2,26	3,262	9,5	3,67	1,22	2,999
2,4	1,69	2,54	3,24	10,5	4,01	1,29	2,937
2,5	1,74	2,52	3,233	11,052	4,067	1,17	2,94
2,52	1,745	2,52	3,228	11,6	4,25	1,44	2,887
2,943	1,908	2,38	3,212	12,25	4,459	1,24	2,876
3,02	1,94	2,31	3,215	13,3	4,88	1,55	2,785
3,89	2,29	2,03	3,175	13,7	5,29	1,66	2,71
3,932	2,314	1,98	3,171	15,185	5,988	2,09	2,652
3,97	2,36	1,88	3,175	15,2	5,87	2,03	2,597

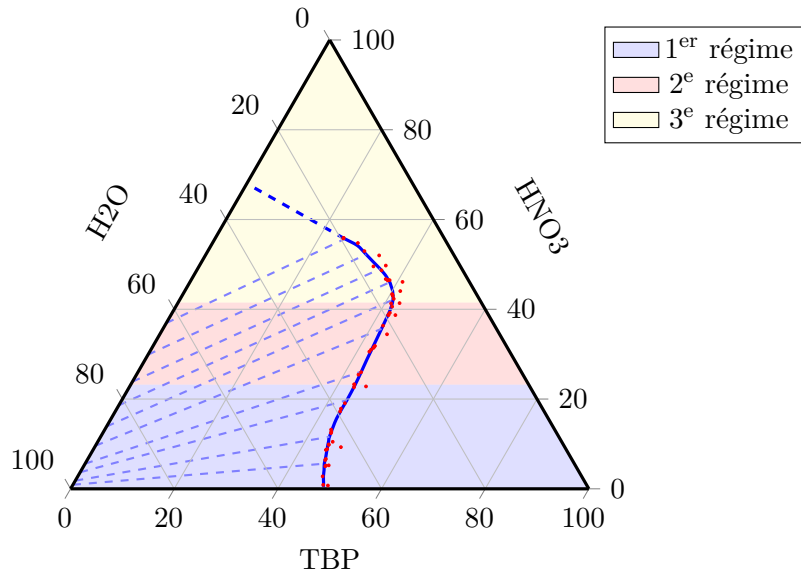


FIGURE 4.18 – Diagramme ternaire de la composition d'un mélange TBP/HNO₃/H₂O réalisé à partir des données de Davis.[127] Les droites en pointillées représentent les binodales.

Afin d'estimer l'évolution de la proportion d'eau en fonction de la quantité d'acide nitrique en solution, le rapport entre la quantité d'eau et la quantité d'acide nitrique en phase organique est considéré. En utilisant les données utilisées pour le diagramme ternaire, il apparaît qu'à forte concentration d'acide (pour des concentrations qui correspondent au troisième régime), le rapport entre l'eau et l'acide nitrique est constant. Il existe donc un équilibre entre l'eau et l'acide en solution à ces concentrations.

Cependant, avant d'arriver à cet équilibre, l'eau a été peu à peu remplacée par l'acide à un rythme régulier comme il était possible de le voir sur le diagramme ternaire (figure 4.18). Différentes proportions ont donc été obtenues selon la concentration d'acide. Ces proportions vont être comparées aux résultats de viscosité afin de voir à quel moment la proportion maximum de liaison a été atteinte. Il apparaît ainsi que lorsque la viscosité atteint un maximum, il y a deux molécules d'eau pour une molécule d'acide nitrique. Il semble donc qu'il existe de nombreuses liaisons entre l'eau et l'acide à cette concentration. Ce nombre important de liaisons complique la description de la solution en termes de complexes. Il semble plus pertinent de partir sur la formation de réseaux entre les différentes molécules en solutions. En reprenant les trois régimes observés en viscosité et en conductivité, ces réseaux pourraient être exprimés tels que :

- Premier régime : l'acide est dilué et entouré par de nombreuses molécules d'eau jusqu'à atteindre un ratio de deux molécules d'eau par molécules d'acide. La préférence de l'eau à s'associer à une molécule d'acide va augmenter la viscosité lorsqu'un plus grand nombre de ces liaisons est présente jusqu'à atteindre le ratio précédent. Un réseau entre les molécules d'eau permet une augmentation de la conductivité en dissociant l'acide.
- Deuxième régime : les différentes molécules d'acide vont commencer à se rapprocher formant des clusters riches en acide nitrique. Le réseau majoritaire reste cependant l'eau dans un premier temps. Le nombre de liaisons entre l'eau et l'acide diminuant, la viscosité diminue également jusqu'à ce qu'un équilibre entre la quantité d'eau et d'acide soit obtenu. La conductivité reste constante à cause de la formation de ces clusters d'acide nitrique.
- Troisième régime : la proportion de TBP chute de façon importante, l'espèce majoritaire est désormais l'acide nitrique. La quantité d'eau est maintenue à une proportion constante

vis-à-vis de l'acide nitrique. Le réseau principal est maintenant constitué d'acide nitrique, l'eau permet de maintenir un meilleur équilibre entre les différentes molécules d'acide nitrique. Ce réseau d'acide permet une augmentation importante de la conductivité. La viscosité tend vers une moyenne entre celle du TBP et de l'acide nitrique.

Le fait que la viscosité présente un maximum signifie, qu'à partir d'une certaine concentration, l'eau n'est plus présente en quantité suffisante pour occuper tous les sites accepteurs d'une liaison hydrogène. Avant cela, le rapport d'une molécule d'acide nitrique pour deux molécules d'eau peut amener à penser qu'il existe des groupements similaires à celui représenté en figure 4.19.

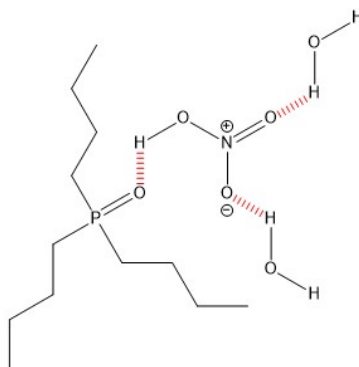


FIGURE 4.19 – Exemple de groupement en solution au niveau du passage du premier au second régime.

4.4 Synthèse des résultats

Grâce à l'ensemble des données acquises, de nombreux points de la spéciation de l'acide nitrique en phase organique ont été définis. Quatre types de liaisons ont en effet été identifiés et les proportions de trois d'entre elles, les unes par rapport aux autres, ont été calculées. Pour la dernière, une estimation est possible en considérant les résultats de la viscosité. Ces résultats tendant cependant à montrer une chose, la représentation exacte de la phase organique via un système de complexe n'est pas possible sur l'ensemble de la gamme d'acidité étudiée. En effet, la présence de clusters en solution implique un trop grand nombre de liaisons pour ne pouvoir être représenté que par quelques complexes simples. De la même façon, la formation d'un réseau présente trop de possibilités de liaisons pour être décrite avec un jeu de complexes.

Ainsi, plutôt que des complexes, l'acide nitrique va se trouver entouré différemment selon sa concentration en phase organique. Lors du premier régime, l'acide nitrique est dilué. Chaque molécule d'acide est reliée à un TBP puis est entouré d'eau. Lors de ce régime, la quantité d'eau est encore très importante et la majorité de cette eau est reliée au TBP. À la fin du premier régime, la viscosité a atteint son maximum, cela signifie que c'est à ce moment-là qu'il y a le plus de liaisons entre l'eau et l'acide en solution. En s'aidant des isothermes d'extraction le rapport entre l'acide nitrique et l'eau à cette concentration est d'une molécule d'acide nitrique pour deux molécules d'eau. Passé ce rapport, le deuxième régime commence. Lors de celui-ci, l'eau n'est plus présente en quantité suffisante pour occuper tous les sites accepteurs de proton de l'acide nitrique. Le nombre de liaisons entre l'acide nitrique et l'eau n'augmente plus et l'eau encore présente n'est plus systématiquement liée au TBP. La conséquence de cela est la formation de clusters regroupant plusieurs molécules d'acide nitrique. À cause de ce comportement, la conductivité reste constante. À la fin du deuxième régime, toutes les liaisons entre le TBP et l'eau ont disparu au profit de liaisons entre le TBP et l'acide nitrique. Cependant, à ces concentrations,

la quantité de TBP présente n'est plus suffisante pour accepter tous les protons appartenant à l'acide nitrique. Au début du troisième régime, les liaisons entre deux molécules d'acide nitrique apparaissent. La quantité d'eau qui avait diminué jusqu'à maintenant va de nouveau augmenter en suivant un rapport constant avec l'acide nitrique. Cette forte extraction d'acide et d'eau va avoir pour conséquence d'augmenter de façon importante la conductivité. La concentration d'acide nitrique est tellement importante que les clusters percolent faisant apparaître un réseau d'acide nitrique, le composé majoritaire en phase organique à ces concentrations.

En reprenant le diagramme ternaire de la section précédente, il est possible de représenter la spéciation de l'acide nitrique comme montré sur la figure 4.20.

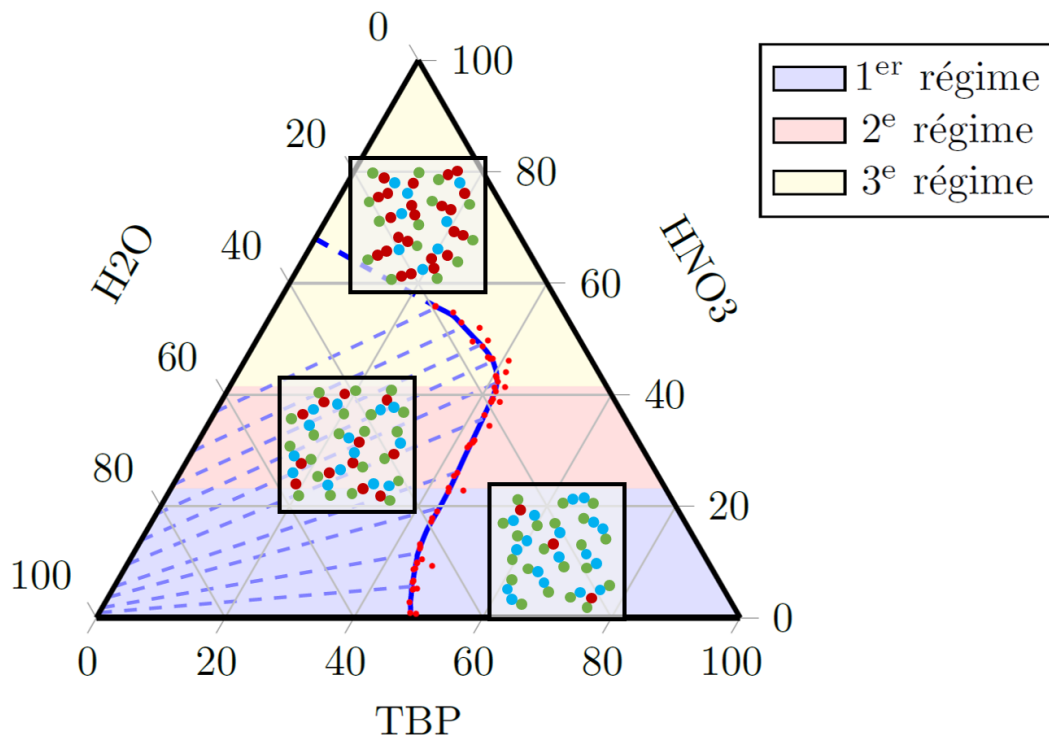


FIGURE 4.20 – Représentation de la spéciation de l'acide nitrique en phase organique. Sur les représentations les boules correspondent à : vert : TBP, rouge : HNO₃ et bleu : H₂O.

S'il est possible d'imaginer des groupements simples dans un premier temps comme celui représenté précédemment en figure 4.19. La présence de molécules d'eau non reliées au TBP va permettre l'établissement de liaisons entre plusieurs molécules d'acide nitrique entraînant la formation de clusters. La proportion d'eau demeurant constante en phase organique par rapport à la quantité d'acide nitrique, la phase organique va peu à peu se transformer en un réseau d'acide nitrique où les molécules d'eau garantissent la stabilité.

4.5 Conclusion pour la spéciation de l'acide nitrique

Les résultats expérimentaux obtenus en infrarouge, en RMN, en viscosité et en conductivité ont permis de quantifier ou d'identifier quatre types de liaisons pouvant se former en solution. Pour les liaisons entre un TBP et un H₂O, entre un TBP et un HNO₃ et entre deux HNO₃, il a été possible de déterminer leur répartition selon la concentration d'acide nitrique en phase organique. Pour ce qui est de la liaison entre HNO₃ et H₂O, s'il n'a pas été possible de la quantifier, son existence a été prouvée grâce à la comparaison faite entre des systèmes avec et

sans eau. En plus de cela, la mise en évidence de trois régimes différents selon la concentration d'acide nitrique en phase organique a permis de proposer un modèle où l'acide nitrique passe d'un état dilué à la formation de clusters jusqu'à la formation d'un réseau continu. Grâce à ses résultats et aux isothermes d'extraction, il est possible d'imaginer quels groupements se forment en solution. Cependant, à cause du nombre important de liaisons pouvant se former entre les molécules, un modèle basé sur un jeu de complexe ne peut pas représenter exactement la spéciation de l'acide nitrique, notamment lorsque le réseau d'acide nitrique commence à se former.

Les analyses réalisées dans les systèmes contenant de l'acide nitrique fumant ont permis de mettre à jour le rôle de l'eau dans la spéciation de l'acide nitrique. L'eau permet l'apparition des clusters en allant former des liaisons avec un ou deux acides nitrique. Il serait donc intéressant à l'avenir de réaliser plus d'analyses centrées sur les molécules d'eau afin de mieux comprendre comment elle se comporte en solution.

Conclusion

Résultant de la volonté du CEA de modéliser le procédé PUREX, l'objectif de cette thèse était d'affiner les connaissances de différents éléments nécessaires au calcul des équilibres d'extraction. Ainsi, ce travail s'est focalisé sur l'acquisition de données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle et sur la spéciation de l'acide nitrique en phase organique.

En raison des caractéristiques physico-chimiques du nitrate de ruthénium nitrosyle, l'acquisition de données binaires a nécessité le recours à des alternatives avec notamment l'utilisation de mélanges ternaires. Cependant, si l'utilisation de tels mélanges pour la détermination de données binaires avait déjà été réalisée via l'approche des solutions simples, tous les mélanges étudiés jusqu'à maintenant présentaient un comportement simple. La présence d'un écart à la règle de Zdanovskii pour le mélange entre le nitrate de ruthénium nitrosyle, l'acide nitrique et l'eau a donc demandé d'adapter la méthode existante afin de prendre en compte ce dernier. Cela a été réalisé via le développement d'une méthode mathématique pour le calcul des molalités binaires de l'électrolyte ainsi que par la correction de l'équation de Vdovenko et Ryazanov pour le calcul de la masse volumique avec l'ajout d'un terme correctif prenant en compte les écarts au comportement simple. La validité des résultats obtenus via ces méthodologies innovantes a été vérifiée via l'utilisation de la méthode de Kusik, Meissner et Tester.

Ainsi, ces nouvelles méthodologies ont permis d'obtenir les données recherchées pour une gamme d'activité d'eau allant de 1 à 0,750. Ces dernières peuvent maintenant être prises en compte dans les modèles lors du calcul des constantes d'équilibres d'extraction. Le développement de nouveaux outils pour l'acquisition de données binaires permettra également d'augmenter le nombre d'électrolytes pour lesquels ces données peuvent être acquises. En effet, lorsque l'utilisation d'un mélange binaire sera requise, la présence d'un écart au comportement simple ne sera plus un frein à l'acquisition. La correction de l'équation de Vdovenko et Ryazanov permet, de plus, de prédire la masse volumique d'un mélange lorsque les données relatives aux écarts au comportement simple sont déjà connues.

Maintenant que les données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle ont été déterminées, ces dernières peuvent être utilisées pour consolider les modèles permettant de simuler le procédé PUREX. De plus, cette approche pourrait être utilisée pour acquérir les données binaires d'électrolytes possédant un comportement similaire à celui du nitrate de ruthénium nitrosyle (problème de solubilité et écart au comportement simple). Ces résultats seront particulièrement utiles pour l'acquisition des données du nitrate de zirconium dont la difficulté à obtenir des solutions binaires est déjà connue. La détermination de ces données pour le nitrate de ruthénium nitrosyle a aussi permis d'en apprendre plus sur le comportement singulier de cet électrolyte notamment en ce qui concerne son côté fortement associé. Cela pourrait être utile pour consolider les travaux sur la spéciation de cet électrolyte.

En ce qui concerne la spéciation de l'acide nitrique en phase organique, une partie du travail a été consacré à l'acquisition de données expérimentales pour des mélanges TBP, acide nitrique, eau, et diluant. Ces acquisitions ont été réalisées avec différents appareils : infrarouge, RMN, viscosimètre et conductimètre. Si des études IR et RMN avaient déjà été menées sur des mélanges

similaires dans la littérature, ce travail a poussé l'interprétation des spectres en allant jusqu'à quantifier les variations des proportions des liaisons observées via ces méthodes. Cela permettait d'établir une base sur laquelle établir un modèle de spéciation. Par rapport à l'étude de la viscosité et de la conductivité, cette dernière a permis de mettre en évidence trois régimes différents en fonction de la concentration d'acide nitrique en solution qui ont été attribués de la manière suivante :

- Premier régime : présence d'acide nitrique dilué en solution.
- Deuxième régime : formation de clusters.
- Troisième régime : percolation des clusters et formation d'un réseau continu.

Arrivé ici, il manquait toutefois un élément pour pouvoir proposer une spéciation. Effectivement, il n'avait pas été possible avec les moyens employés de déterminer le rôle exact de l'eau dans la spéciation. Cependant, grâce à la réalisation d'une étude similaire pour des solutions contenant de l'acide nitrique fumant, le rôle de l'eau dans la spéciation de l'acide nitrique a également pu être mis à jour en comparant les résultats en présence et en absence d'eau. Il est ainsi apparu que c'est l'eau qui permet la formation des clusters observés via la mesure de la viscosité et de la conductivité. À partir de l'ensemble de ces résultats expérimentaux, une spéciation simplifiée de l'acide nitrique en phase organique basée sur les trois régimes observés a été proposée.

Pour aller plus loin et pour consolider ces résultats, il serait intéressant de poursuivre ce travail en cherchant à s'aider de la dynamique moléculaire en utilisant les observations faites ici. L'intérêt serait de réussir à déterminer la composition des clusters afin de préciser l'environnement des molécules d'acide nitrique en phase organique.

Un autre aspect qu'il serait utile d'étudier est la cinétique des réactions. En effet, lors de l'acquisition des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle, être à l'équilibre thermodynamique était primordial afin d'obtenir des données justes. Pour l'acide nitrique, cet équilibre est aussi difficile à atteindre. Il serait intéressant d'étudier l'influence de la cinétique des réactions en phase organique dans le procédé PUREX où l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint. Enfin, les résultats obtenus grâce à la conductivité pourraient servir à mieux comprendre comment l'acide nitrique s'ionise dans les solutions organiques.

Annexes

I Relation entre les différentes échelles de concentration

Le tableau I.1 présente les formules nécessaires pour passer d'une échelle d'unité de concentration à l'autre parmi les trois unités régulièrement rencontrées :

- la molarité C_i en mol L^{-1}
- la molalité m_i en mol kg^{-1}
- la fraction molaire x_i

TABLEAU I.1 – Relation entre les différentes échelles de concentration.

	x_i	m_i	C_i
x_i	-	$\frac{m_i}{\frac{1000}{M_s} + \sum_i m_i}$	$\frac{C_i}{\frac{1000\rho - \sum_i C_i M_i}{M_s} + \sum_i C_i}$
m_i	$\frac{1000x_i}{M_s(1 - \sum_i x_i)}$	-	$\frac{1000C_i}{1000\rho - \sum_i C_i M_i}$
C_i	$\frac{1000\rho x_i}{\sum_i x_i M_i + M_s(1 - \sum_i x_i)}$	$\frac{1000\rho m_i}{1000 + \sum_i m_i M_i}$	-

avec :

- M_i et M_s la masse molaire de i , du solvant en g mol^{-1}
- ρ la masse volumique de la solution en kg L^{-1} .

Grâce à ces conversions, il est désormais possible de relier les différentes échelles de coefficients d'activité et notamment celle liant le coefficient d'activité stœchiométrique dans l'échelle des molalités $\gamma_{i,m}$ avec celui dans l'échelle des molarités $\gamma_{i,c}$ à l'aide de la formule suivante :

$$\gamma_{i,m} = \frac{1000\rho - \sum_i C_i M_i}{1000\rho_s} \gamma_{i,c} \quad (\text{I.1})$$

avec ρ_s , la masse volumique du solvant pur en kg L^{-1}

II Démonstration de l'équation de ZSR

L'équation portant le nom d'équation ZSR a été proposée en 1936 par Zdanovskii[8] et se présente telle que :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{m_i^{bi}} = 1 \quad \text{et} \quad a_w = \text{constante} \quad (\text{II.1})$$

Le fait que l'activité d'eau soit constante signifie qu'il n'y a aucune interaction supplémentaire lors du mélange. Cela va avoir plusieurs conséquences sur les différentes molalités.

Une molalité m peut être définie comme le rapport entre un nombre de mole n et une masse de solvant w . La partie gauche de l'équation (II.1) devient alors pour un mélange ternaire :

$$\frac{m_1}{m_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} = \frac{\frac{n_1}{w_1}}{\frac{n_1^{bi}}{w_1^{bi}}} + \frac{\frac{n_2}{w_2}}{\frac{n_2^{bi}}{w_2^{bi}}} \quad (\text{II.2})$$

avec :

$$w_1 = w_2 = w \quad (\text{II.3})$$

car les deux électrolytes partagent la même solution. De plus, dans le cas d'un mélange de deux solutions n'interagissant pas l'une avec l'autre, la masse de solvant est égale à la somme des masses de solvant de chacune des solutions initiales. Soit :

$$w = w_1^{bi} + w_2^{bi} \quad (\text{II.4})$$

De la même façon, l'absence d'interaction signifie que la quantité de matière d'un électrolyte reste la même qu'il soit en solution binaire ou ternaire. Soit :

$$n_1 = n_1^{bi} \quad (\text{II.5})$$

et :

$$n_2 = n_2^{bi} \quad (\text{II.6})$$

En utilisant les équations (II.3) à (II.6), (II.2) devient :

$$\frac{m_1}{m_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} = \frac{\frac{n_1}{w}}{\frac{n_1^{bi}}{w_1^{bi}}} + \frac{\frac{n_2}{w}}{\frac{n_2^{bi}}{w_2^{bi}}} \quad (\text{II.7})$$

D'où :

$$\frac{m_1}{m_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} = \frac{w_1^{bi}}{w} + \frac{w_2^{bi}}{w} \quad (\text{II.8})$$

Finalement (avec (II.4)) :

$$\frac{m_1}{m_1^{bi}} + \frac{m_2}{m_2^{bi}} = 1 \quad (\text{II.9})$$

Cette équation n'est cependant valide que si aucune interaction supplémentaire n'a lieu. Dans le cas contraire, les égalités précédentes ne seraient plus valides car la présence d'interactions va, par exemple, modifier la masse de solvant de la solution.

III Fonctionnement des appareils

III.1 Fonctionnement de l'appareil d'activité d'eau

Afin de réaliser les mesures d'activité d'eau lors de ce travail, il a été utilisé un aw-center de la société Novasina. Il est composé d'une chambre maîtresse appelée *Labmaster* et de deux chambres annexes appelées *Labpartner*. Chaque chambre comprend une cellule de mesure permettant d'analyser un échantillon. Cette cellule est composée de plusieurs éléments reportés en figure III.1.

L'élément le plus important de cette cellule est le capteur dont les propriétés électriques, notamment la résistance, varient selon la quantité d'eau présente en phase gazeuse en équilibre avec la solution dans la cellule isolée de l'extérieur grâce au joint.

Pour faire une analyse, l'échantillon doit être placé dans une coupelle sous le capteur et laissé jusqu'à ce que l'activité d'eau n'évolue plus. Cela peut prendre entre quelques minutes à quelques dizaines de minutes (ce temps est plus long si l'appareil doit également équilibrer la température : environ 1,5 heure). La préparation de l'appareil s'effectue en deux temps :

- Le signal est linéarisé en utilisant les sels saturés fournis par Novasina recouvrant toute la gamme couverte par l'appareil.
- Un étalonnage est effectué en utilisant une solution d'un électrolyte aux données binaires bien connues dans la littérature (dans ce travail le chlorure de calcium) sur une gamme plus réduite de 0,1 unité d'activité d'eau.

Sur cet appareil, des mesures d'activité d'eau peuvent être faites pour un domaine allant de 0,05 à 0,98 unité d'activité d'eau. Le minimum est dû au bruit de fond qui vient parasiter le signal à faible intensité et le maximum est lié à la saturation en eau du capteur lorsque l'activité d'eau de la solution se rapproche de celle de l'eau pure.

À cause du fait que l'appareil se dérègle facilement, il est important de passer régulièrement les étalons fournis par Novasina dont les activités d'eau sont proches de celles des solutions analysées. En cas d'écart, c'est toute la calibration qui doit être refaite. De manière générale, des calibrations des chambres utilisées ont été faites entre chaque série d'analyse.

En plus de la calibration, un autre paramètre doit être surveillé dans le cas de l'analyse des solutions de nitrate de ruthénium nitrosyle. En effet, à cause de la forte acidité de ces solutions, le capteur doit être protégé par un filtre acide. Celui-ci doit être changé régulièrement dans le cas du nitrate de ruthénium nitrosyle.

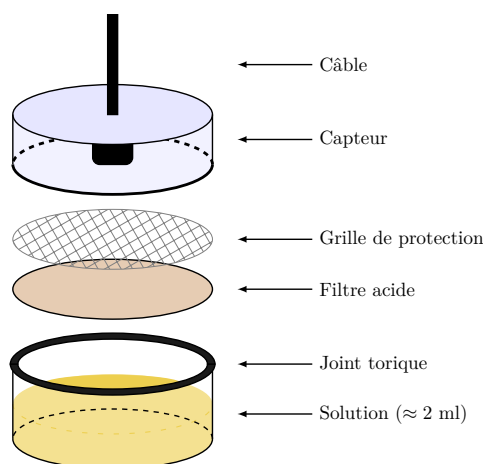


FIGURE III.1 – Schéma d'une cellule de mesure d'activité d'eau.

III.2 Données binaires du chlorure de calcium.

Les données binaires du chlorure de calcium utilisées pour calibrer l'appareil sur des gammes d'activité d'eau réduites proviennent d'une étude de Staples et Nuttall dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.1.[102]

TABLEAU III.1 – Données binaires du chlorure de calcium à 298,15 K.

a_w	m	ρ	a_w	m	ρ
0,999948	0,001	0,997131	0,945117	1	1,0817219
0,999897	0,002	0,9972218	0,927142	1,25	1,1013631
0,999848	0,003	0,9973126	0,907271	1,5	1,12049
0,999798	0,004	0,9974034	0,885497	1,75	1,1391193
0,999749	0,005	0,9974942	0,861853	2	1,1573157
0,999701	0,006	0,9975849	0,836413	2,25	1,1750908
0,999653	0,007	0,9976757	0,809293	2,5	1,1924614
0,999605	0,008	0,9977664	0,780655	2,75	1,2093234
0,999557	0,009	0,9978571	0,750702	3	1,2257378
0,999042	0,02	0,998854	0,6879	3,5	1,2572781
0,998583	0,03	0,9997588	0,6555	3,75	1,2724036
0,998127	0,04	1,0006622	0,6231	4	1,2871301
0,997674	0,05	1,0015642	0,5907	4,25	1,3014728
0,997221	0,06	1,0024648	0,5588	4,5	1,3154466
0,996769	0,07	1,003364	0,5277	4,75	1,3290668
0,996316	0,08	1,0042619	0,4976	5	1,3423484
0,995863	0,09	1,0051583	0,4688	5,25	1,3553064
0,995408	0,1	1,0060534	0,4414	5,5	1,3679561
0,990782	0,2	1,0149301	0,4155	5,75	1,3803125
0,980912	0,4	1,0322964	0,3689	6,25	1,4042057
0,975621	0,5	1,0407976	0,3481	6,5	1,4157727
0,970072	0,6	1,049187	0,329	6,75	1,4271067
0,964256	0,7	1,057463	0,3115	7	1,438223
0,958163	0,8	1,0656376	0,2954	7,25	1,4491365
0,951785	0,9	1,0737244	0,283	7,462	1,4582435

III.3 Fonctionnement du densimètre

La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un DMA 5000M de chez Anton Paar. La quantité de solution minimum nécessaire à une analyse est de 1 ml (2 ml dans l'idéal). Ce volume est introduit à l'aide d'une seringue dans un tube en U oscillant maintenu à la température sélectionnée (25 °C). La valeur ainsi obtenue est précise à 10^{-5} g cm⁻³.

Plus précisément, c'est la fréquence d'oscillation du tube en U qui est mesurée. Celle-ci est caractéristique d'une masse volumique et peut donc être convertie par l'appareil. L'équation

permettant de convertir la fréquence en masse volumique est la suivante :

$$\rho = AT^2 - B \quad (\text{III.1})$$

avec A et B des coefficients propres à chaque oscillateur et T la période d'oscillation ($T = 1/f$). Cette fréquence dépend également fortement de la température. C'est pourquoi il est important de maintenir l'échantillon à la température souhaitée.

IV Méthodes d'ajustement

Afin d'obtenir les paramètres ajustables des équations du NIST, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes d'ajustement. Celles-ci sont basées sur la méthode des moindres carrés. Leur principe est expliqué ici.

IV.1 La méthode de Gauss-Newton

IV.1.1 Principe

Cette méthode permet de résoudre les systèmes d'équations non linéaires en les transformant en systèmes d'équations linéaires.

Dans le cas de l'équation du NIST, ce système est composé de 5 paramètres (a , b , c , d et e) évalués à différentes molalités m .

Soit la fonction F prenant en compte ces 5 paramètres à ajuster et la variation de la molalité : $F(a, b, c, d, e; m)$. Cette fonction doit être minimisée pour tout m de tel sorte que :

$$F(a, b, c, d, e; m) = D - f(a, b, c, d, e; m) \quad (\text{IV.1})$$

où D sont les données expérimentales (variant selon m) et $f(a, b, c, d, e; m)$ la fonction s'ajustant à ces données.

En supposant qu'il existe un ensemble de solutions $(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon)$ tel que :

$$F(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon; m) = 0 \quad (\text{IV.2})$$

C'est à dire qu'il existe $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ et ϵ qui sont des solutions particulières de a, b, c, d et e pour lesquelles F s'annule.

En développant la fonction F selon le théorème de Taylor, l'équation précédente devient :

$$F(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon; m) = 0 \approx F(a, b, c, d, e; m) + F'_a(a, b, c, d, e; m)(\alpha - a) + F'_b(a, b, c, d, e; m)(\beta - b) + F'_c(a, b, c, d, e; m)(\gamma - c) + F'_d(a, b, c, d, e; m)(\delta - d) + F'_e(a, b, c, d, e; m)(\epsilon - e) \quad (\text{IV.3})$$

où les $F'_x(a, b, c, d, e; m)$ correspondent aux dérivées partielles $\partial F / \partial x$.

Cette équation peut être réécrite tel que :

$$-F(a, b, c, d, e; m) \approx F'_a(a, b, c, d, e; m)(\alpha - a) + F'_b(a, b, c, d, e; m)(\beta - b) + F'_c(a, b, c, d, e; m)(\gamma - c) + F'_d(a, b, c, d, e; m)(\delta - d) + F'_e(a, b, c, d, e; m)(\epsilon - e) \quad (\text{IV.4})$$

Cependant comme la série de Taylor ne renvoie qu'une approximation du résultat, il sera nécessaire de répéter les calculs plusieurs fois afin de trouver la solution. Dans ce cas, les paramètres a, b, c, d et e peuvent être redéfinie par a^k, b^k, c^k, d^k et e^k où k représente la k -ième itération. Ainsi les valeurs des $a^{k+1}, b^{k+1}, c^{k+1}, d^{k+1}$ et e^{k+1} vont converger vers les solutions $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ et ϵ par itération.

En appliquant un raisonnement matriciel au problème :

$$F = J \times B \quad (\text{IV.5})$$

où J est le jacobien de F et B le vecteur contenant les solutions $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ et ϵ .

L'inconnu étant les valeurs de B , il faut réécrire l'équation précédente. Afin de pouvoir inverser la matrice J , il faut que celle-ci soit carrée ; le recours à la transposée est donc nécessaire. Ainsi :

$$B = (J^T J)^{-1} \times J^T F \quad (\text{IV.6})$$

La fonction F est connue pour différentes valeurs de m (il s'agit des données expérimentales) et peut donc être définie selon le vecteur :

$$F = \begin{pmatrix} F(a, b, c, d, e; m_1) \\ F(a, b, c, d, e; m_2) \\ \vdots \\ F(a, b, c, d, e; m_n) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

Le jacobien est alors défini tel que :

$$J = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial F}{\partial a} \right|_{m_1} & \left. \frac{\partial F}{\partial b} \right|_{m_1} & \cdots & \left. \frac{\partial F}{\partial e} \right|_{m_1} \\ \left. \frac{\partial F}{\partial a} \right|_{m_2} & \left. \frac{\partial F}{\partial b} \right|_{m_2} & \cdots & \left. \frac{\partial F}{\partial e} \right|_{m_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial F}{\partial a} \right|_{m_n} & \left. \frac{\partial F}{\partial b} \right|_{m_n} & \cdots & \left. \frac{\partial F}{\partial e} \right|_{m_n} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

Le vecteur B utilisé pour incrémenter s'écrira Δp^k avec :

$$\Delta p^k = \begin{pmatrix} a^{k+1} - a^k \\ b^{k+1} - b^k \\ c^{k+1} - c^k \\ d^{k+1} - d^k \\ e^{k+1} - e^k \end{pmatrix} \quad (\text{IV.9})$$

Pour faire le lien avec la notation sous forme de fonctions, dans le cas du premier terme du vecteur Δp^k , $(a^{k+1} - a^k)$ est l'équivalent de $(\alpha - a)$ dans l'équation IV.4. Le vecteur contenant les paramètres a à e s'écrira p^k avec :

$$p^k = \begin{pmatrix} a^k \\ b^k \\ c^k \\ d^k \\ e^k \end{pmatrix} \quad (\text{IV.10})$$

Au final, l'équation s'écrit tel que :

$$\Delta p^k = -(J^T J)^{-1} \times J^T F(p^k; m) \quad (\text{IV.11})$$

Ce calcul est ensuite répété afin d'obtenir la meilleure minimisation possible.

À noter que les paramètres initiaux du vecteur p^k sont à donner par l'utilisateur afin de donner un point de départ au programme.

IV.1.2 Programme

```
0 clear
  clf
  //----- Newton - Ru -----
  // Définition du vecteur p (par l'utilisateur)
```

```

5 p(1) = .85;
  p(2) = -10;
  p(3) = 10;
  p(4) = -10;
  p(5) = 10;
10 // Constantes
  a = 3.52875; // a = 1.17625 * |zz| = 1.17625 * 3
  // I = 6 * m
15 // Donnees experimentales
  m = [...]';
  phi_cal = [...]';
  // Nombre d'iterations
20 for inc = 1:5
    // Calcul du jacobien
    J(1:length(m),1) = ((3*a) ./ (6*m.*p(1).^4)) + ((2*a*sqrt(6*m).^(3/2)) ./ (p(1).^3))
    + (((2*a)*6*m.*sqrt(6*m).*p(1).^3) ./ (1+p(1).*sqrt(6*m))) - ((6*a)*6*m.*p(1).^2
    .* log(1+p(1).*sqrt(6*m))) ./ ((6*m).^2 .* p(1).^6) + ((-3*a*6*m.*p(1).^2) - (4*a*6
    *m.*sqrt(6*m).*p(1).^3)) ./ (((6*m.*p(1).^3) + (6*m.*sqrt(6*m).*p(1).^4)).^2));
    J(1:length(m),2) = -(1/2)*m;
25 J(1:length(m),3) = -(2/3)*m.^2;
    J(1:length(m),4) = -(3/4)*m.^3;
    J(1:length(m),5) = -(4/5)*m.^4;
    // Calcul du residu
30 F = phi_cal - (1 - (((1.17625*3) ./ (6*m.*p(1).^3)) .* (1+p(1).*sqrt(6*m)) - (2*log(1+p(1)
    ).*sqrt(6*m))) - (1 ./ (1+p(1).*sqrt(6*m)))) - ((1/2)*p(2).*m) - ((2/3)*p(3).*m.^2)
    - ((3/4)*p(4).*m.^3) - ((4/5)*p(5).*m.^4));
    // Incrementation Delta
    Delta = -inv(J.'*J)*(J.'*F);
35 // Incrementation des parametres
    p = p+Delta;
end
40 // Calcul de la RMSE et de l'ecart type
  rmse = (sum(F.^2)/length(F))^0.5;
  stdv = (sum(F.^2)/(length(F)-length(p)))^0.5;
  // Evaluation des donnees ajustees
45 ma = linspace(0.001, 17.5, 100)';
  phi_cal_a = (1 - (((1.17625*3) ./ (6*ma.*p(1).^3)) .* (1+p(1).*sqrt(6*ma)) - (2*log(1+p(1)
    ).*sqrt(6*ma))) - (1 ./ (1+p(1).*sqrt(6*ma)))) - ((1/2).*p(2).*ma) - ((2/3).*p(3).*ma.^2)
    - ((3/4).*p(4).*ma.^3) - ((4/5).*p(5).*ma.^4));
  // Affichage des resultats et du graphique
  disp(p, 'p = ');
50 disp(rmse, 'rmse = ');
  disp(stdv, 'stdv = ');
  plot(m, phi_cal, 'or', ma, phi_cal_a, 'b');

```

IV.2 Méthode de Levenberg-Marquardt

La différence de la méthode de Levenberg-Marquardt par rapport à la méthode de Gauss-Newton consiste en l'introduction d'un terme d'amortissement λ lors du calcul des solutions. En reprenant une écriture matricielle, l'équation utilisée pour la méthode de Gauss-Newton après

ajout du terme d'amortissement devient :

$$\Delta p^k = -((J^T J)^{-1} - \lambda I) \times J^T F(p^k; m) \quad (\text{IV.12})$$

où I est la matrice identité de la même taille que le jacobien de F .

Encore une fois, plusieurs itérations sont nécessaires pour obtenir les solutions minimisant la différence entre la fonction d'ajustement et les données expérimentales.

Pour chaque itération, le vecteur Δp^k doit être mis à jour. Un facteur ν doit donc être choisi pour l'amortissement tel que $\nu > 1$. En général, il est important de bien choisir ce facteur car il va influencer sur l'efficacité de la méthode. Cependant, le calcul effectué ici n'est pas suffisamment complexe pour qu'un réel effet soit observé. Ainsi, la somme des carrés des résidus (RMSE pour *Root Mean Square Error*) est calculée en utilisant $\lambda = \lambda_0$ (fixé par l'utilisateur lors de l'initialisation) puis λ/ν . À partir de là, la valeur de λ doit être recalculée selon la RMSE obtenue :

- Si la RMSE calculée avec λ et λ/ν est plus importante que la RMSE calculée lors de l'itération précédente (où avec les valeurs d'entrée lors de la première itération) alors $\lambda = \lambda \times \nu$.
- Sinon, si la RMSE calculée avec λ/ν est moins importante que la RMSE calculée avec λ alors $\lambda = \lambda/\nu$ et les valeurs du vecteur p sont remplacées par celles calculées avec λ/ν .
- Sinon la RMSE calculée avec λ est moins importante que la RMSE calculée avec λ/ν et λ est conservée avec les nouvelles valeurs de p calculées pour ce facteur d'amortissement.

Pour sortir de la boucle, il faut soit :

- Que la variation de la RMSE soit presque nulle (inférieure à 10^{-5}).
- Que le nombre maximal d'itération ait été atteint.
- Que le facteur d'amortissement soit trop grand (supérieur à 10^7).

Ces limites sont fixées par l'utilisateur. Il est possible d'obtenir un résultat invalide en fonction des paramètres donnés (par exemple si le nombre d'itération est trop faible, le programme s'arrête sans avoir trouvé la réponse optimale).

IV.2.1 Programme

```

0 clear
  clf
  //----- Levenberg - Ru -----

  //Définition du vecteur p (par l'utilisateur)
5 p(1,1) = 0.85;
  p(2,1) = -1;
  p(3,1) = 1;
  p(4,1) = -1;
  p(5,1) = 1;

10 // Constantes
  a = 3.52875; //a = 1.17625*|zz| = 1.17625*3
  //I = 6*m
  nu = 10;

15 //Données expérimentales
  m = [...]';
  phi_cal = [...]';

20 //Initialisation
  lambda0 = 100;
  rmsea = 5;
  rmse = 2;

```

```

inc = 0;
25
while (abs(rmsea-rmse)>1e-5) & (inc<500) & (lambda0 < 1e7),
    inc = inc+1;

    //Calcul du jacobien
30
    J(1:length(m),1) = ((3*a)./(m.*p(1).^4))+((2*a*sqrt(6*m).^(3/2))./(p(1).^3))
    +((((2*a)*6*m.*sqrt(6*m).*p(1).^3)./(1+p(1).*sqrt(6*m)))-((6*a)*6*m.*p(1).^2
    .*log(1+p(1).*sqrt(6*m))))./((6*m).^2 .*p(1).^6))+((-3*a*6*m.*p(1).^2)-(4*a*6
    *m.*sqrt(6*m).*p(1).^3))./(((6*m.*p(1).^3)+(6*m.*sqrt(6*m).*p(1).^4).^2));
    J(1:length(m),2) = -(1/2)*m;
    J(1:length(m),3) = -(2/3)*m.^2;
    J(1:length(m),4) = -(3/4)*m.^3;
    J(1:length(m),5) = -(4/5)*m.^4;
35

    //Calcul des résidus
    F = phi_cal-(1-(((1.17625*3)./(6*m.*p(1).^3)).*(1+p(1).*sqrt(6*m)-(2*log(1+p(1)
    ).*sqrt(6*m)))-1./(1+p(1).*sqrt(6*m))))-((1/2)*p(2).*m)-((2/3)*p(3).*m.^2)
    -((3/4)*p(4).*m.^3)-((4/5)*p(5).*m.^4));

    //calcul de la RMSE lors de la première itération
40
    if inc==1
        rmse = (sum(F.^2)/length(F))^0.5;
    else
        //Calcul des paramètres delta p en fonction de lambda
        lambda = lambda0;
45
        Delta1 = -inv((J.'*J)+lambda*eye(length(J.'*J)))*(J.')*F;
        p1 = p+Delta1;
        lambda=lambda0/nu;
        Delta2 = -inv((J.'*J)+lambda*eye(length(J.'*J)))*(J.')*F;
        p2 = p+Delta2;
50

        //Calcul des nouveaux residus et de la nouvelle RMSE selon le vecteur p
        F = phi_cal-(1-(((1.17625*3)./(6*m.*p1(1).^3)).*(1+p1(1).*sqrt(6*m)-(2*log
        (1+p1(1).*sqrt(6*m)))-1./(1+p1(1).*sqrt(6*m))))-((1/2)*p1(2).*m)-((2/3)*p1(3)
        ).*m.^2)-((3/4)*p1(4).*m.^3)-((4/5)*p1(5).*m.^4));
        rmse1 = (sum(F.^2)/length(F))^0.5;
        F = phi_cal-(1-(((1.17625*3)./(6*m.*p2(1).^3)).*(1+p2(1).*sqrt(6*m)-(2*log
        (1+p2(1).*sqrt(6*m)))-1./(1+p2(1).*sqrt(6*m))))-((1/2)*p2(2).*m)-((2/3)*p2(3)
        ).*m.^2)-((3/4)*p2(4).*m.^3)-((4/5)*p2(5).*m.^4));
55
        rmse2 = (sum(F.^2)/length(F))^0.5;

        //Mise à jour des paramètres selon les RMSE obtenues
        if rmse1>rmse & rmse2>rmse
            lambda0 = lambda0*nu;
60
        elseif rmse2<rmse1
            lambda0 = lambda0/nu;
            p = p2;
            rmsea = rmse;
            rmse = rmse2;
65
        elseif rmse2>=rmse1
            p = p1;
            rmsea = rmse;
            rmse = rmse1;
        end
70
    end
end

75 //Calcul de la RMSE et de l'écart type

```



```

rmse = (sum(F.^2)/length(F))^0.5;
stdv = (sum(F.^2)/(length(F)-length(p)))^0.5;

//Evaluation des données ajustées
80 ma = linspace(0.001, 17.5, 100)';
phi_cal_a = (1 - (((1.17625*3) ./ (6*ma.*p(1).^3)) .* (1+p(1).*sqrt(6*ma) - (2*log(1+p(1)).*sqrt(6*ma)))) - (1 ./ (1+p(1).*sqrt(6*ma)))) - ((1/2).*p(2).*ma) - ((2/3).*p(3).*ma.^2) - ((3/4).*p(4).*ma.^3) - ((4/5).*p(5).*ma.^4));

//Affichage des résultats et du graphique
disp(p, 'p = ');
85 disp(rmse, 'rmse = ');
disp(stdv, 'stdv = ');
plot(m, phi_cal, 'or', ma, phi_cal_a, 'b');

```

IV.3 Choix de la méthode

La difficulté rencontrée avec cette équation, c'est qu'aucune des deux méthodes employées n'était entièrement satisfaisante dans le sens où le jacobien était presque singulier et que les itérations ne se faisaient pas. Ainsi la valeur du coefficient a devait être fixée par l'utilisateur. La méthode retenue a été celle de Gauss-Newton qui permettait d'obtenir une meilleure approximation de la courbe recherchée.

À cause du fait que la matrice était presque singulière, il fallait trouver un moyen d'obtenir la meilleure approximation en un minimum d'itération. Pour cela certaines valeurs ont été pondérées pour forcer la courbe à passer près de ce point. Cela était nécessaire notamment pour les faibles molalités afin que la courbe épouse correctement la courbure observée avec les points expérimentaux.

V Volume molaire partiel : démonstration

Pour déterminer le volume molaire partiel des différents composants d'une solution binaire, il faut partir de la définition de la masse volumique de cette solution (ρ en kg m^{-3}) :

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} = \frac{w_{\text{H}_2\text{O}} + m_i M_i w_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} V_{\text{mH}_2\text{O}} + m_i V_{\text{m}_i} w_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{V.1})$$

Soit :

$$\rho = \frac{1 + m_i M_i}{\frac{V_{\text{mH}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_i V_{\text{m}_i}} \quad (\text{V.2})$$

En utilisant la relation de Gibbs-Duhem à température et pression constante :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} dV_{\text{mH}_2\text{O}} + n_i dV_{\text{m}_i} = 0 \quad (\text{V.3})$$

D'où :

$$\frac{dV_{\text{mH}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_i dV_{\text{m}_i} = 0 \quad (\text{V.4})$$

D'après l'équation V.2 :

$$1 + m_i M_i = \rho \left(\frac{V_{\text{mH}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_i V_{\text{m}_i} \right) \quad (\text{V.5})$$

En dérivant l'équation précédente par rapport à la molalité m_i :

$$M_i = \rho'(m_i) \left(\frac{V_{\text{mH}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_i V_{\text{m}_i} \right) + \rho(m_i) \left(\underbrace{\frac{dV_{\text{mH}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_i V_{\text{m}_i}}_{= 0 \text{ d'après V.4}} + V_{\text{m}_i} \right) \quad (\text{V.6})$$

Finalement, le volume molaire partiel de l'électrolyte est :

$$V_{\text{m}_i} = \frac{M_i \rho(m_i) - \rho'(m_i)(1 + m_i M_i)}{\rho(m_i)^2} \quad (\text{V.7})$$

À dilution infinie, la molalité tend vers 0. Par conséquent, en prenant une masse volumique s'exprimant selon une fonction polynomiale du 3^e ordre :

$$\rho = a + bm + cm^2 + dm^3 \quad (\text{V.8})$$

Alors le volume molaire partiel limite peut s'écrire tel que :

$$V_{\text{m},\text{lim}_i} \approx \frac{M_i(a + bm) - b(1 + m_i M_i)}{(a + bm)^2} = \frac{M_i}{a + bm} - \frac{b(1 + m_i M_i)}{(a + bm)^2} \quad (\text{V.9})$$

Soit :

$$V_{\text{m},\text{lim}_i} \approx \frac{M_i}{a} - \frac{b(1 + m_i M_i)}{(a + bm)^2} \quad (\text{V.10})$$

Enfin pour pouvoir déterminer le volume molaire partiel de l'eau, il suffit de revenir à l'équation V.2 et de la réécrire en fonction de $V_{\text{mH}_2\text{O}}$:

$$V_{\text{mH}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{1 + m_i M_i}{\rho} - m_i V_{\text{m}_i} \right) \quad (\text{V.11})$$

VI Acquisition de données binaires pour le nitrate de zirconium

Lors de ce travail, l'acquisition des données binaires du nitrate de zirconium n'a pas pu être réalisée car ce produit n'est pas disponible dans le commerce (le nitrate de zirconium est fourni sous une forme hydratée : $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 4,7 \text{ H}_2\text{O}$) et est compliqué à synthétiser. Des pistes vont être données ici pour faciliter une future acquisition basée sur les observations faites via la bibliographie, les résultats obtenus pour le zirconium et les quelques tests réalisés sur le $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 4,7 \text{ H}_2\text{O}$.

VI.1 Introduction

Lors de la bibliographie et du travail réalisé pour le ruthénium, de nombreux éléments ont été obtenus pour anticiper les problèmes liés à l'acquisition de données binaires pour le zirconium. En effet, via la bibliographie, il est apparu que les sels de zirconium ont une tendance rapide à s'hydrolyser. Il s'agit d'ailleurs probablement de la raison pour laquelle les produits reçus étaient de la forme $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 4,7 \text{ H}_2\text{O}$ plutôt que la forme tétranitratée attendue.

De rapides expériences sur ce complexe ont montré que le zirconium était peu soluble dans l'eau mais aussi dans l'acide nitrique. Si cela va dans le sens de ce qui avait été observé pour d'autres complexes de zirconium dans la littérature, la faible dissolution du zirconium en solution va poser un problème pour l'acquisition de données binaires. Cela est d'autant plus le cas que l'activité d'eau mesurée pour des solutions saturées en $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 4,7 \text{ H}_2\text{O}$ restent très importantes avec des valeurs supérieures à 0,97. Le fait que ce produit ne soit pas plus soluble dans l'acide est aussi un problème car cela signifie qu'il ne sera pas facilement possible de recourir à un mélange ternaire comme pour le ruthénium.

Cependant, avant de pouvoir prétendre à l'acquisition, il est nécessaire de trouver un moyen de préparer cet électrolyte.

VI.2 Préparation de nitrate de zirconium

La première piste envisagée pour la préparation de nitrate de zirconium a bien sûr été de le synthétiser de façon classique. Si plusieurs voies de synthèses ont été trouvées dans la littérature, toutes présentent un nombre indéterminé de sous-produits.[179-181] Morozov explique à ce sujet qu'en synthétisant le nitrate de zirconium, différents complexes comprenant parfois plusieurs atomes de zirconium se forment en même temps sans possibilité de les identifier clairement ni de les séparer.[181]

Le moyen qui semble pouvoir conduire à ce complexe sans produire de sous-produits par la même occasion est de considérer la préparation via des cycles d'extraction et de dés-extraction en passant par une phase organique. Cette idée vient du fait qu'en milieu organique, et notamment dans le TBP, le zirconium est extrait sous sa forme tétranitratée. Afin d'en produire en quantité suffisante, l'extraction du zirconium doit être facilitée. Des pistes pour réaliser cela seraient d'utiliser des ratios importants entre la phase aqueuse et la phase organique ainsi que l'utilisation d'un sel relargant en phase aqueuse tel que LiNO_3 pour faciliter l'extraction. Le recours à du TBP pur devrait également permettre d'augmenter le rendement. Pour la dés-extraction, il faudra faire attention à ne pas perdre la structure du complexe. Une étude de Blazheva a montré que les complexes de zirconium anhydres ne pouvaient s'obtenir qu'avec des acidités supérieures à 3 M.[182] Pour des acidités inférieures, une part des complexes s'hydrolysera.

Une fois le complexe attendu dés-extrait, il faudra encore réussir à le concentrer en évaporant l'eau de la solution. Cela pourrait se faire par évaporateur rotatif ou bien par flux d'air. La concentration des solutions ainsi obtenues seront mesurées par ICP et la spéciation sera vérifiée par DRX. Le risque lors de la concentration sera de ne pas changer la spéciation du produit.

Un autre inconvénient sera la très forte acidité de la solution qui augmentera également lors de la concentration de la solution. Si l'acidité de la solution est trop élevée, il y a un risque que la valeur d'activité d'eau qui sera obtenue à partir de la solution ne puisse être utilisée car trop dépendante de l'acide.

VI.3 Problème pour l'acquisition

Ce risque de prédominance de l'acide par rapport au zirconium va sans doute être toute la difficulté de l'acquisition des données binaires de nitrate de zirconium. Ne pouvant recourir à des solutions binaires, la démarche classique voudrait utiliser une solution ternaire. Outre le fait que la solubilité du zirconium dans l'acide puisse être trop faible pour réaliser une acquisition, la quantité minimale d'acide nécessaire pour garder un complexe non hydrolysé est très importante. Les solutions initiales seront donc fortement acides et il faudra donc prendre en compte avec précision les écarts au comportement simple qui pourraient résulter d'un tel mélange.

C'est pour cette partie que les résultats du nitrate de ruthénium nitrosyle seront les plus utiles. En effet, si le recours à un mélange ternaire se fait, il a été prouvé que même avec une importante concentration d'acide, il était possible d'obtenir les données binaires du sel étudié. La contribution à la baisse de l'activité d'eau devra donc bien être déterminée afin d'obtenir les données binaires du nitrate de zirconium.

La méthode KMT ne pourra pas être utilisée de la façon traditionnelle car il ne sera pas possible de réaliser une solution binaire fortement concentrée et l'utilisation d'un mélange ternaire demandera l'utilisation de plusieurs solutions pour déterminer un potentiel écart au comportement simple. Cependant, les résultats pour le ruthénium ont montré qu'il était possible de se fier à cette méthode si une solution suffisamment concentrée est préparée. La méthode KMT pourrait ainsi servir à extrapoler les données binaires au-delà de la gamme de solubilité du nitrate de zirconium dans le mélange acide.

Par rapport à l'acquisition avec le ruthénium, une nouvelle difficulté lors de la vérification du comportement simple sera la préparation de solutions à acidité constante. En effet, avec le ruthénium, le contrôle de la concentration en acide nitrique pouvait se faire facilement par pesée. Pour le zirconium, la présence d'acide se fera dès la phase de dés extraction. Pour estimer la concentration d'acide après évaporation il faudra soit bien peser chaque solution avant et après chaque étape et calculer les concentrations à partir de ces masses et de la mesure de la masse volumique soit doser la quantité d'acide après certaines étapes clés. Il sera certainement nécessaire de préparer plus de solutions que pour le ruthénium afin d'extrapoler plus facilement les résultats selon l'acidité en solution.

VII Analyse des spectres infrarouge et détails des méthodologies utilisées

VII.1 Graphiques des différents spectres infrarouge réalisés

Les spectres complets de 600 à 4000 cm^{-1} sont présentés ici dans les figures VII.1 pour 30 % de TBP, VII.2 pour 50 % de TBP et VII.3 pour 100 % de TBP.

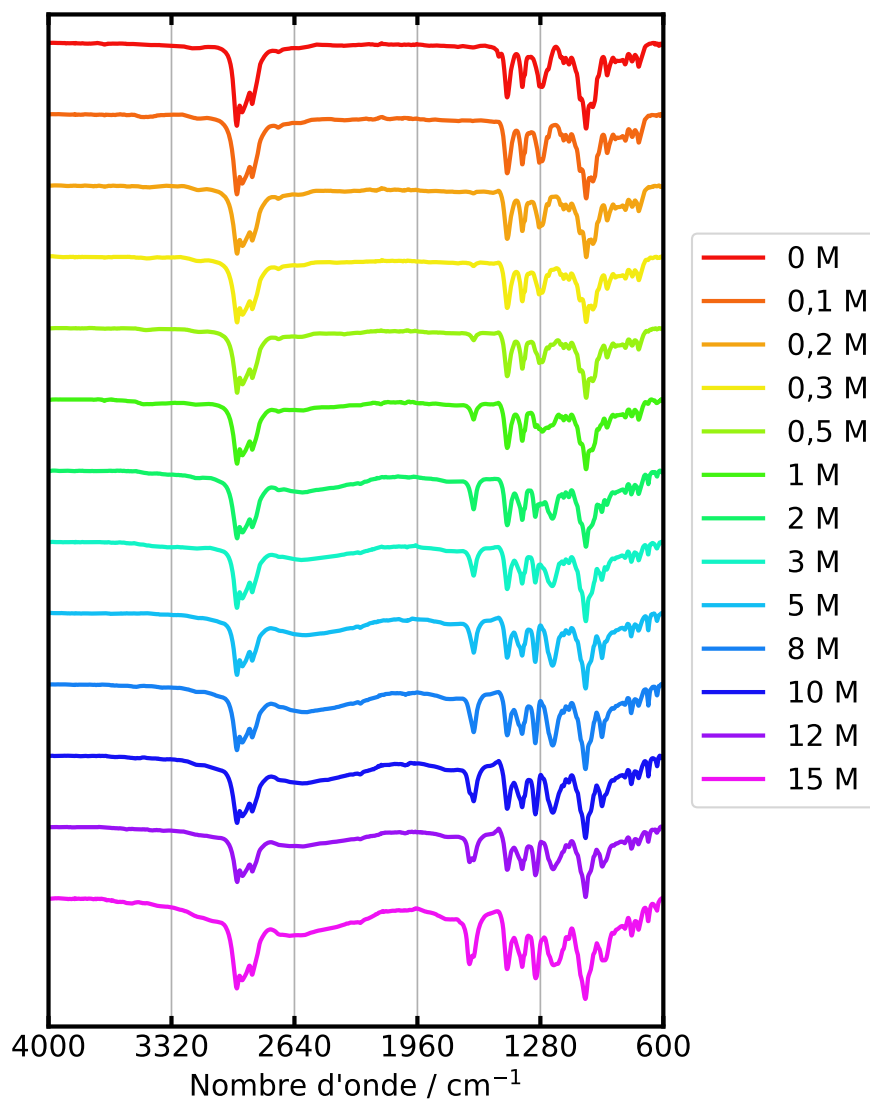


FIGURE VII.1 – Spectres infrarouge pour le mélange à 30 % de TBP dans TPH.

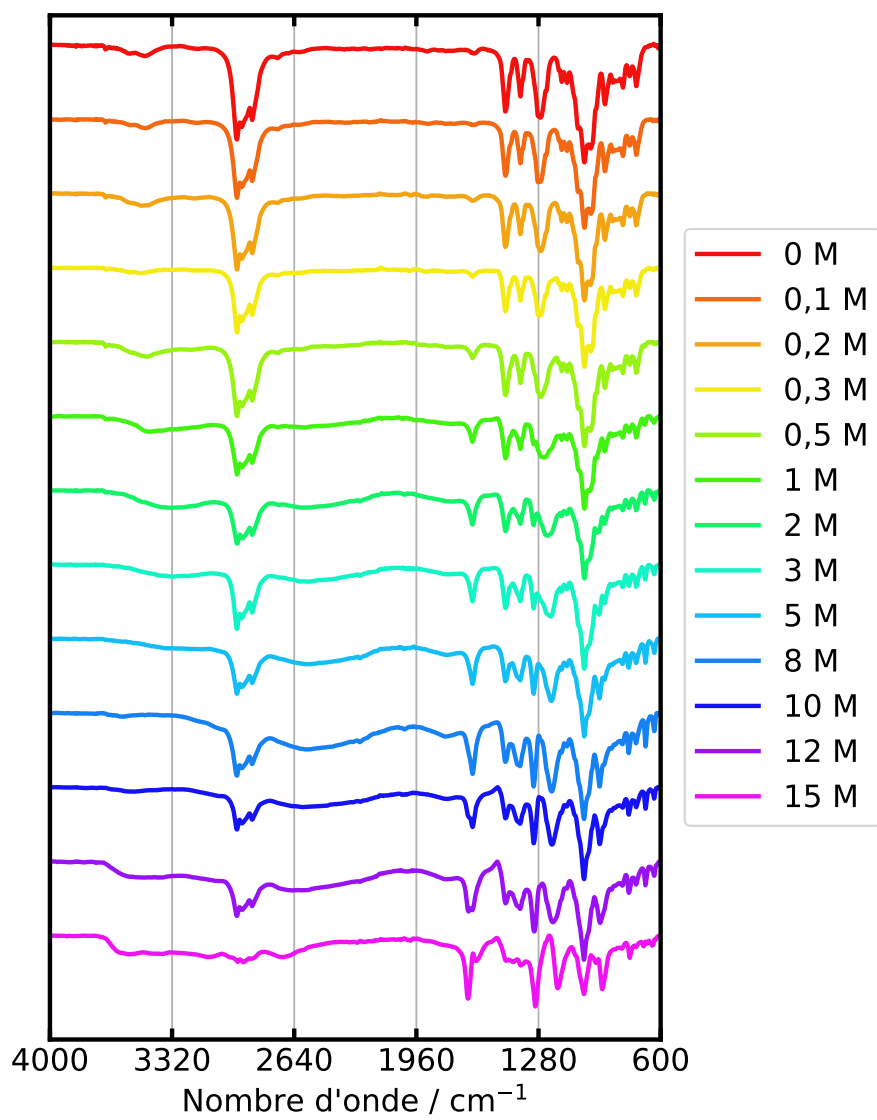


FIGURE VII.2 – Spectres infrarouge pour le mélange à 50 % de TBP dans TPH.

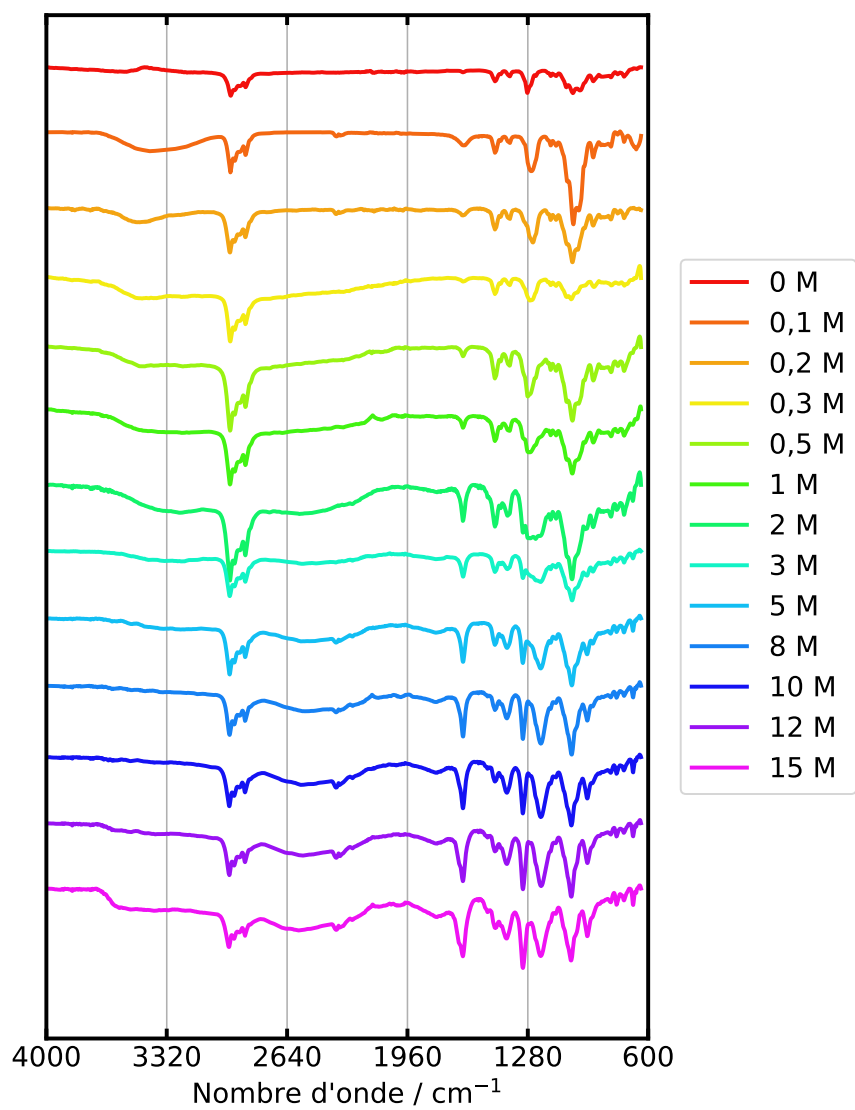


FIGURE VII.3 – Spectres infrarouge pour le mélange à 100 % de TBP.

VII.2 Calcul des lignes de bases pour certaines gammes de nombre d'onde

VII.2.1 Méthodologie

Afin de pouvoir étudier l'aire ou l'intensité d'un pic sans interférence d'autres pics ou de bruit de fond, il est nécessaire d'employer une méthode de correction de la ligne de base. Il fallait donc trouver une méthode qui fasse la différence entre les pics et la ligne de base. La prise en compte de ces éléments va permettre d'obtenir une meilleure précision lors du calcul des aires ou de l'intensité.

Il est possible de calculer la ligne de base d'une courbe de nombreuses façons différentes. Les deux méthodes qui seront employées ici sont assez proches dans leur fonctionnement. Il s'agit des méthodes airPLS (pour *adaptive iteratively reweighted penalized least squares*)[183] et arPLS (pour *asymmetrically reweighted penalized least squares*)[184]. En plus de calculer la ligne de base, elles effectuent également un lissage du bruit de fond.

De manière générale, ce calcul d'optimisation se base sur la méthode des moindres carrés régularisés (ajout de contraintes supplémentaires par rapport à la méthode classique). Comme le présentent Baek et coll. dans leur article, avec y un signal de longueur N et découpé en intervalles réguliers, et z le signal lissé, il est possible de trouver les valeurs de z en minimisant l'équation suivante (basée sur la méthode des moindres carrés régularisée).[184] Dans cette équation y et z sont des vecteurs colonnes.

$$S(z) = (y - z)^\top (y - z) + \lambda z^\top D^\top D z \quad (\text{VII.1})$$

avec λ le paramètre d'ajustement des deux premiers termes de l'équation (représentant respectivement la correspondance du fit avec les données et le lissage de z) et D la matrice de différence d'ordre deux telle que :

$$D = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{VII.2})$$

Pour pouvoir différencier un pic de la ligne de base, il faut cependant ajouter un terme à cette équation. Cela se fait par l'ajout d'un vecteur w qui représente le "poids" du point. Avec W , une matrice diagonale avec w en diagonal, l'équation VII.1 basée sur la méthode des moindres carrés régularisée change pour devenir une équation utilisant la méthode des moindres carrés pénalisée. Soit :

$$S(z) = (y - z)^\top W (y - z) + \lambda z^\top D^\top D z \quad (\text{VII.3})$$

En posant :

$$\frac{\partial S}{\partial z^\top} = -2W(y - z) + 2\lambda D^\top D z = 0 \quad (\text{VII.4})$$

Il est possible d'obtenir le vecteur z une fois la minimalisation faite (plusieurs itérations sont nécessaires pour trouver les bonnes valeurs de z).

Là où les deux méthodes diffèrent, c'est dans la façon d'assigner des poids à chaque valeur. Pour la méthode de Zhang et coll. (airPLS)[183], le vecteur w est défini tel que :

$$w_i = \begin{cases} 0 & \text{si } y_i > z_i, \\ \exp(t(y_i - z_i)/|d|) & \text{sinon,} \end{cases} \quad (\text{VII.5})$$

avec t , le pas de l'itération et d le vecteur contenant les éléments négatifs de la soustraction $y - z$. Cette expression signifie que si le signal y_i est supérieur à la ligne de base candidate z_i , celui-ci

est considéré comme un pic et le poids w de ce point est fixé à zéro. Dans le cas contraire, le poids est ajusté. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle a tendance à sous-estimer la valeur de la ligne de base dans les parties sans pics et à surestimer la hauteur des pics à cause de cela.

Pour remédier à cela, la méthode arPLS de Baek et coll. change la façon dont est calculé le vecteur w en considérant qu'il y a une répartition similaire de points au-dessus et en-dessous de la ligne de base lorsqu'il y a du bruit. Ainsi le poids doit donc être similaire pour tous ces points pour ne pas sous-estimer la ligne de base. Cependant, ici aussi, si le signal y_i est très supérieur à z_i , le poids doit être égal à zéro. Ainsi, le vecteur w_i s'écrit :

$$w_i = \begin{cases} \text{logistic}(y_i - z_i, m_{d^-}, \sigma_{d^-}) & \text{si } y_i \geq z_i, \\ 1 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (\text{VII.6})$$

avec m_{d^-} et σ_{d^-} la moyenne et l'écart type de d^- . d^- correspond à la partie de $d = y - z$ définie seulement lorsque $y_i < z_i$. La fonction *logistic* qui permet de définir un poids en considérant l'écart de y_i par rapport à z_i entre 0 et 1 est définie telle que :

$$\text{logisitc}(d, m, \sigma) = \frac{1}{1 + \exp(2(d - (2\sigma - m))/\sigma)} \quad (\text{VII.7})$$

Cette méthode permet en général d'obtenir une meilleure ligne de base qu'avec airPLS. Cependant, en cherchant à avoir autant de points au-dessus qu'en-dessous de la ligne de base, il arrive que celle-ci soit fortement surestimée lorsque la ligne de base est difficile à calculer par manque de régions sans pic (une partie de la courbe est alors strictement négative).

Lors de chaque étude de pic les deux méthodes sont ainsi utilisées et celle possédant les meilleurs résultats est utilisée (c'est à dire celle dont la ligne de base est la plus proche de 0).

VII.2.2 Programmes

Les fonctions qui ont été utilisées pour chacune des deux méthodes sont les suivantes.

Pour la méthode arPLS :

```

0 def arpls(y, lam=1e4, ratio=0, itermax=100):
    '''
    Méthode arPLS (asymmetrically reweighted penalized least squares) pour le
    lissage et le calcul des lignes de bases
    Sung-June Baek, Aaron Park, Young-Jin Ahna and Jaebum Choo, Analyst, 2015, 140
    , 250 (2015)

5    Entrées :
        y : données du spectre
        lam : paramètre ajustable – plus lambda est grand, plus le lissage de la
        ligne de base est important
        ratio : écart du poids : 0 < ratio < 1 – plus la valeur est proche de zéro
        , moins il y a de valeurs négatives
        itermax : nombre maximum d'itérations autorisé

10    Sorties :
        les données après calcul de la ligne de base (z)
    '''

    N = len(y)
15    # Création de la matrice de différence d'ordre deux
    D = sparse.eye(N, format='csc')
    D = D[1:] - D[:-1]
    D = D[1:] - D[:-1]

20    H = lam * D.T * D # H = λDᵀD

```

```

w = np.ones(N)
for i in range(itermax):
    W = sparse.diags(w, 0, shape=(N, N)) # Création de la matrice diagonale
    avec le vecteur w
    WH = sparse.csc_matrix(W + H)
25    C = sparse.csc_matrix(cholesky(WH.todense()))
    z = spsolve(C, spsolve(C.T, w * y)) # Résolution de  $z = (W + H)^{-1}Wy$ 

    # Calcul des poids
    d = y - z
30    dn = d[d < 0]
    m = np.mean(dn)
    s = np.std(dn)
    wt = 1. / (1 + np.exp(2 * (d - (2 * s - m)) / s)) # Fonction logisitic
    if np.linalg.norm(w - wt) / np.linalg.norm(w) < ratio:
35        break
    w = wt
return z

```

Pour la méthode airPLS (pour fonctionner, cette dernière fait appel à une seconde fonction qui réalise le calcul du vecteur z via une méthode des moindres carrés pénalisée. Cette fonction ne permet cependant pas de calculer les poids compris dans le vecteur w) :

```

0 def WhittakerSmooth(x, w, lam, differences=1):
    """
    Algorithme de méthode des moindres carrés pénalisé pour le calcul des lignes
    de base
    Gère le calcul de z mais n'optimise pas les poids donnés

5    Entrées :
        x : données du spectre
        w : poids du point
        lam : paramètre ajustable – plus lambda est grand, plus le lissage de la
        ligne de base est important
        differences : entier indiquant l'ordre de la différence des pénalités
10    Sorties :
        les données après calcul de la ligne de base (z)
    """

    X = np.matrix(x)
15    m = X.size
    # Création de la matrice de différence
    D = sparse.eye(m, format='csc')
    for i in range(differences):
        D = D[1:] - D[:-1]

20    W = sparse.diags(w, 0, shape=(m, m)) # Création de la matrice diagonale avec
    le vecteur w
    A = sparse.csc_matrix(W + (lam * D.T * D))
    B = sparse.csc_matrix(W * X.T)
    background = spsolve(A, B) # Résolution de  $z = (W + H)^{-1}Wy$ 
25    return np.array(background)

def airpls(x, lam=100, porder=1, itermax=100):
    """
    Méthode airPLS (adaptive iteratively reweighted penalized least squares) pour
    le lissage et le calcul des lignes de bases
30    Z.-M. Zhang, S. Chen, and Y.-Z. Liang, Analyst 135 (5), 1138–1146 (2010).

    Entrées :
        x : données du spectre

```

```

    lam : paramètre ajustable – plus lambda est grand, plus le lissage de la
35 ligne de base est important
    porder : entier indiquant l'ordre de la différence des pénalités
Sorties :
    les données après calcul de la ligne de base (z)
    ,,

40 m = x.shape[0]
    w = np.ones(m)
    for i in range(1, itermax + 1):
        z = WhittakerSmooth(x, w, lam, porder) # Résolution de  $z = (W + H)^{-1}Wy$ 
        # Calcul des poids
45 d = x - z
        dssn = np.abs(d[d < 0]).sum()
        if (dssn < 0.001 * (abs(x)).sum() or i == itermax):
            if (i == itermax):
                print('Nombre maximal d'itérations atteint !')
50 break
        w[d >= 0] = 0 # d >= 0 : le point appartient à un pic et w = 0
        w[d < 0] = np.exp(i * np.abs(d[d < 0]) / dssn) # sinon, calcul de w
        w[0] = np.exp(i * (d[d < 0]).max() / dssn)
        w[-1] = w[0]
55 return z

```

VII.3 Déconvolution des pics caractéristiques de l'élongation NOO

VII.3.1 Méthodologie

Lorsque deux pics sont trop proches, il devient difficile d'effectuer des calculs sur ces derniers. En effet, l'aire qui peut être mesurée représente la somme des deux pics et l'intensité de chacun des maximums est influencée par la présence du second. Afin de pouvoir déterminer plus précisément ces paramètres, il existe une technique ayant pour but de représenter individuellement chacun de ses pics en s'affranchissant de l'influence du voisin. Cette technique est la déconvolution.

Dans ce travail, deux méthodes différentes ont été essayées. La première méthode est basée sur une fonction gaussienne modifiée avec un terme exponentiel pour prendre en compte l'absence de symétrie. Elle est par exemple utilisée en chromatographie gazeuse car elle permet de prendre en compte les effets de rétention.[185] Dans le cas de l'infrarouge elle permet de gagner en précision en suivant davantage le pic expérimental par rapport à une méthode entièrement basée sur une équation gaussienne.

Mathématiquement, c'est l'équation suivante qui est obtenue :

$$f(x) = \frac{a_0}{2a_3} \exp \left[\frac{a_2^2}{2a_3^2} + \frac{a_1 - x}{a_3} \right] \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x - a_1}{a_2\sqrt{2}} - \frac{a_2}{a_3\sqrt{2}} \right) + 1 \right] \quad (\text{VII.8})$$

avec a_0 l'aire du pic, a_1 l'abscisse du maximum, a_2 la largeur de la gaussienne et a_3 la constante exponentielle. La fonction erf correspond à la fonction erreur définie telle que :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (\text{VII.9})$$

Cette fonction correspondant à un seul pic, les paramètres a_0 à a_3 sont calculés pour chacun des deux pics à déconvoluer. Le programme permettant de trouver ses paramètres va ainsi faire correspondre la somme des deux pics (c.-à-d. la somme du résultat de l'équation VII.8 pour chaque pic) aux données expérimentales en utilisant une méthode des moindres carrés non

linéaire. Ce programme a cependant besoin que l'utilisateur fournisse des paramètres initiaux pour commencer l'optimisation. Il est recommandé de choisir ces derniers de telle sorte à ne pas être trop éloigné du résultat sous peine d'obtenir une mauvaise correspondance entre les données expérimentales et les données de l'optimisation.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est très sensible au choix des paramètres initiaux et manque de précision au niveau de la base des pics. C'est pourquoi une deuxième méthode a été utilisée. Cette dernière est basée sur une fonction de Voigt, une fonction qui représente le produit d'une fonction de Gauss et d'une fonction Lorentzienne tel que :

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x' : \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (\text{VII.10})$$

avec, pour la partie gaussienne :

$$G(x; \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{VII.11})$$

et, pour la partie lorentzienne :

$$L(x; \gamma) = \frac{\frac{\gamma}{\pi}}{x^2 + \gamma^2} \quad (\text{VII.12})$$

Dans ces équations, γ représente la mi-largeur à la mi-hauteur (HWHM pour *Half-Width at Half-Maximum*) de la partie lorentzienne et σ représente l'écart-type de la partie gaussienne.

Cette équation peut aussi être reliée à la partie réelle de l'équation de Faddeeva ($w(z)$) tel que :

$$V(x; \sigma, \gamma) = \frac{\Re(w(z))}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (\text{VII.13})$$

où :

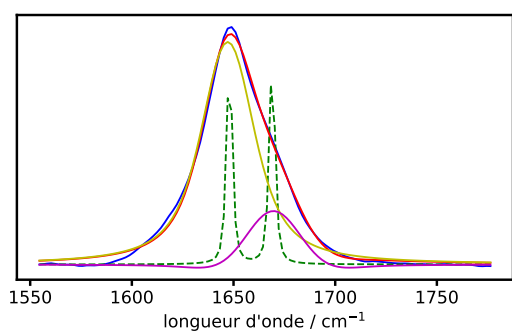
$$z = \frac{x + i\gamma}{\sigma\sqrt{2}} \quad (\text{VII.14})$$

Cette fonction s'utilise ensuite de la même façon que la précédente : un programme va venir chercher quels paramètres vont permettre la meilleure déconvolution. Ici aussi des paramètres initiaux doivent être donnés avec l'avantage que ces derniers n'ont pas besoin d'être aussi précis que pour la méthode précédente (le même jeu de paramètres a d'ailleurs été utilisé pour toutes les courbes).

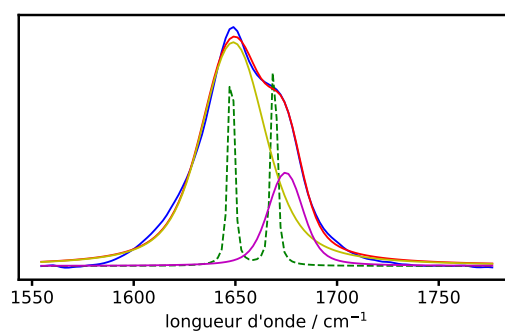
La déconvolution à l'aide de cette fonction a donc l'avantage d'être plus facile à utiliser et d'effectuer une meilleure déconvolution puisque la base est ici mieux prise en compte. Cependant, dans certains cas, cet avantage est aussi son inconvénient : lorsque le programme a du mal à séparer efficacement les deux courbes (résultats incohérents), il n'est pas possible d'orienter le programme dans la bonne direction en proposant un nouveau jeu de paramètre. C'est pourquoi la seconde méthode sera privilégiée sauf lorsque celle-ci renverra une réponse qui n'est pas en adéquation avec ce qui est vu sur le graphique.

VII.3.2 Résultats des déconvolutions (représentation graphique)

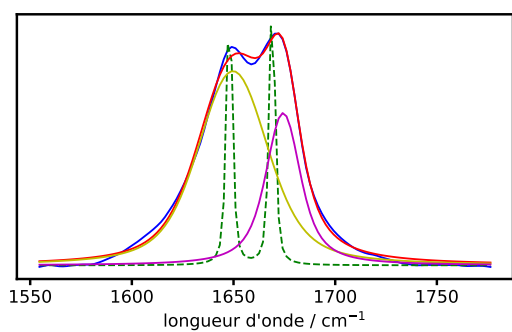
Les différentes déconvolutions effectuées dans ce travail sont présentées ici pour chaque proportion de TBP étudiée dans les figures VII.4, VII.5 et VII.6.



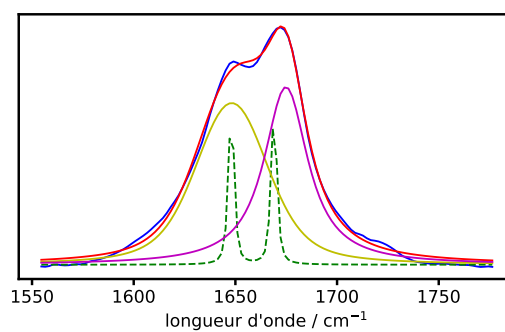
(a) Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,91 \text{ M}$



(b) Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,99 \text{ M}$

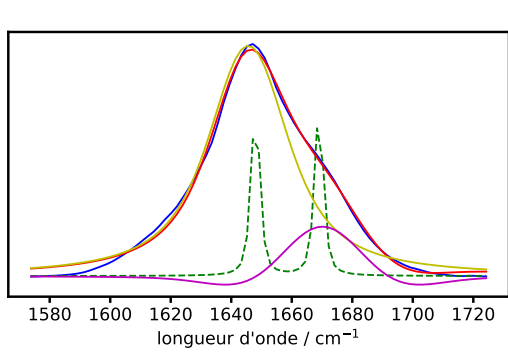


(c) Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,13 \text{ M}$

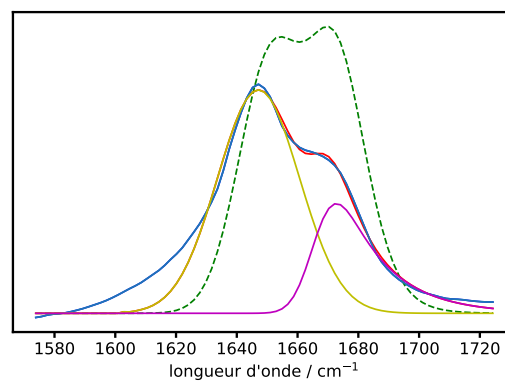


(d) Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,54 \text{ M}$

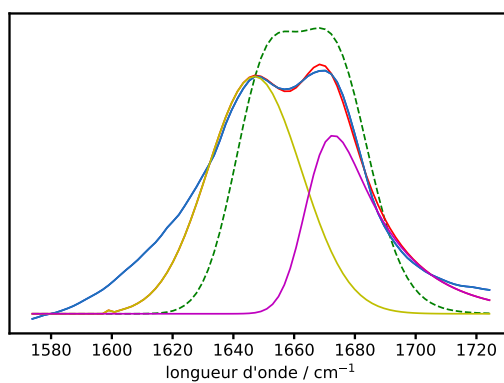
FIGURE VII.4 – Résultats des déconvolutions pour les mélanges dans 30 % de TBP.



(a) Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,57 \text{ M}$



(b) Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,75 \text{ M}$



(c) Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,01 \text{ M}$

FIGURE VII.5 – Résultats des déconvolutions pour les mélanges dans 50 % de TBP.

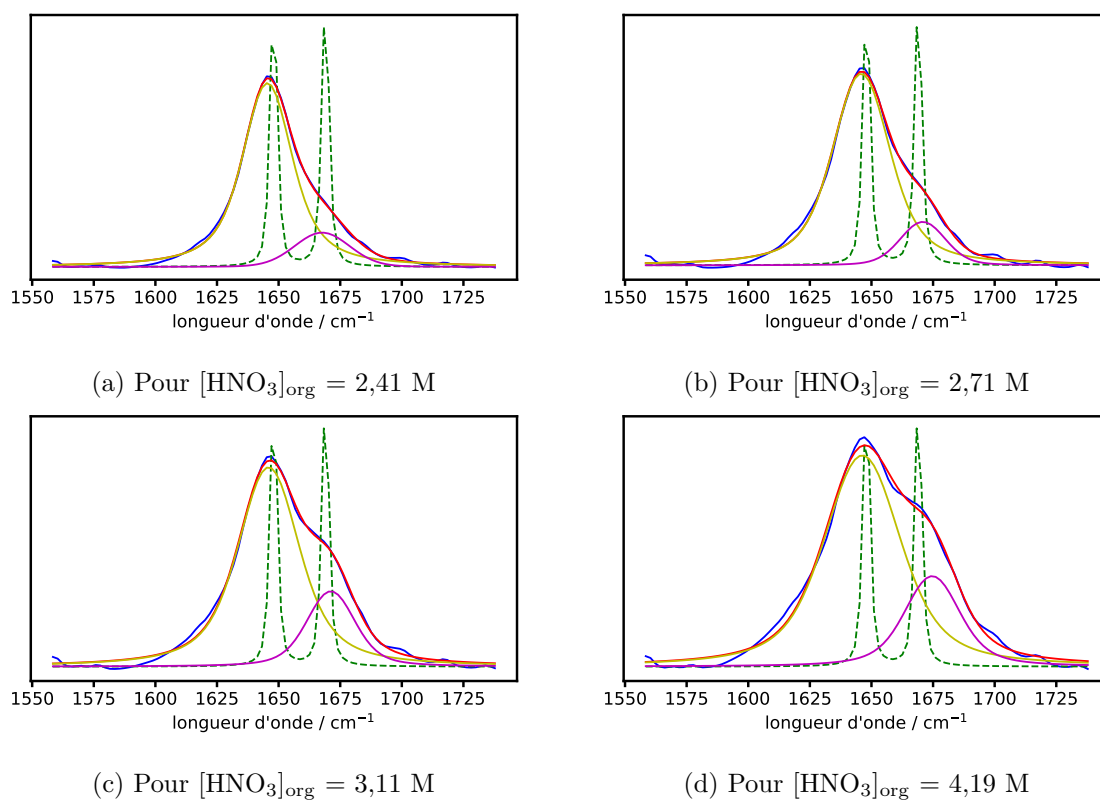


FIGURE VII.6 – Résultats des déconvolutions pour les mélanges dans 100 % de TBP.

VIII Équations pour l'étude de la dissociation de l'acide nitrique en solution

Afin de déterminer quel pourcentage de HNO_3 est dissocié en solution (pour des concentrations inférieures à $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 1 \text{ mol L}^{-1}$), quelques notions théoriques sont nécessaires notamment les équations permettant de lier les différentes grandeurs telles que la mobilité, la conductivité ou encore la viscosité.

VIII.1 Équation de Langevin

Dans son approche, Langevin[186] décrit le mouvement brownien d'une particule de masse m à une vitesse $\vec{v}(t)$ comme la résultante de deux forces :

- une force de frottement de la forme $\vec{f} = -\zeta \vec{v}$
- un terme aléatoire traduisant les chocs avec le milieu : $\vec{\eta}(t)$

Par la suite le terme aléatoire nul en moyenne sera négligé. Pour la conductivité, la force extérieure $q\vec{E}$ peut être ajoutée. Ainsi, il est obtenu pour un ion :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\zeta \vec{v} + q\vec{E} \quad (\text{VIII.1})$$

avec ζ , d'après la relation de Stokes, tel que :

$$\zeta = 6\pi\eta r \quad (\text{VIII.2})$$

avec :

- η la viscosité,
- r le rayon hydrodynamique.

Ainsi pour obtenir \vec{v} , il faut résoudre l'équation différentielle de premier ordre avec second membre tel que :

$$\vec{v} = \text{solution sans 2}^{\text{nd}} \text{ membre} + \text{solution particulière de } m \frac{d\vec{v}}{dt} + \zeta \vec{v} = q\vec{E} \quad (\text{VIII.3})$$

Soit :

- sans 2nd membre :

$$\vec{v} = \vec{A} \exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right) \quad (\text{VIII.4})$$

- avec 2nd membre :

$$\vec{v} = \frac{q\vec{E}}{\zeta} \quad (\text{VIII.5})$$

D'où la solution générale :

$$\vec{v} = \vec{A} \exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right) + \frac{q\vec{E}}{\zeta} \quad (\text{VIII.6})$$

En supposant qu'à $t = 0$ on a $\vec{v} = \vec{0}$. Alors :

$$\vec{A} + \frac{q\vec{E}}{\zeta} = \vec{0} \quad \text{et} \quad \vec{A} = -\frac{q\vec{E}}{\zeta} \quad (\text{VIII.7})$$

Soit :

$$\vec{v} = \frac{q\vec{E}}{\zeta} \left(1 - \exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right)\right) \quad (\text{VIII.8})$$

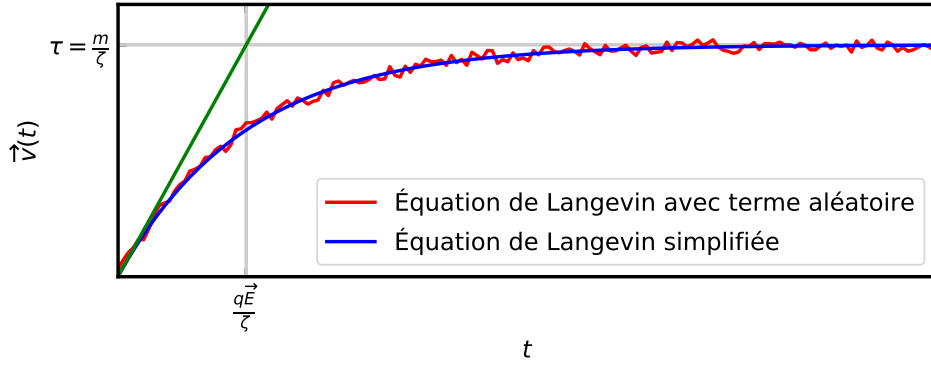


FIGURE VIII.1 – Représentation graphique de la solution de l'équation de Langevin

Cette équation est représentée sur la figure VIII.1. L'influence du terme aléatoire, négligée dans les calculs, y est aussi tracée. Il ajoute un bruit à la relation de la vitesse.

À noter qu'au bout d'un temps court, $\vec{v} = \frac{q\vec{E}}{\zeta} = \omega q \vec{E}$ avec ω la mobilité.

VIII.2 Équation de Nernst Einstein

En partant de la relation de Nernst :

$$\vec{J}_{el} = \sum C_i \vec{v}_i q_i \quad (\text{VIII.9})$$

et en y intégrant la solution de la partie précédente $\vec{v}_i = w_i q_i \vec{E}$:

$$\vec{J}_{el} = \sum C_i w_i q_i^2 \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (\text{VIII.10})$$

la relation de Nernst Einstein est obtenue :

$$\sigma = \sum w_i q_i^2 C_i \quad (\text{VIII.11})$$

avec :

$$w_i \approx \frac{1}{6\pi\eta r_i} \quad (\text{VIII.12})$$

Cette équation peut maintenant être utilisée pour le système étudié dans le but de déterminer le rayon hydrodynamique des ions présents. Ainsi, pour le système $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}$, deux ions entrent en jeu. i représente ainsi les ions H^+ et NO_3^- .

Afin de simplifier les calculs, l'hypothèse suivante est considérée : $r_{\text{H}^+} \approx r_{\text{NO}_3^-}$. Cela se traduit dans la relation de Nernst-Einstein par :

$$\sigma = 2 \times \left(\frac{1}{6\pi\eta r} e^2 C \right) = \frac{e^2 C}{3\pi\eta r} \quad (\text{VIII.13})$$

Le rayon est ainsi déterminé tel que :

$$r = \frac{e^2 C}{3\pi\eta\sigma} \quad (\text{VIII.14})$$

VIII.3 Viscosité : la théorie d'Einstein

En 1905, Einstein[187] met en place une équation utilisant la viscosité pour la détermination de la taille des molécules d'une solution lorsque cette dernière est diluée et que le soluté peut être assimilé à des sphères dures :

$$\eta = \eta^*(1 + 2,5\phi) \quad (\text{VIII.15})$$

Dans cette équation, η représente la viscosité de la suspension, η^* la viscosité du solvant pur et ϕ la fraction de volume occupée par le soluté.

Puisque le soluté peut être assimilé à des sphères dures, ϕ peut être déterminé à partir du volume d'une sphère tel que :

$$\phi = C \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{VIII.16})$$

avec r représentant le rayon hydrodynamique du composé en solution.

Notation

I Abréviations

TABLEAU I – Liste des abréviations.

Abréviation	Signification
ER	Écart relatif
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
IR	Infrarouge
KMT	Kusik-Meissner-Tester
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PUREX	<i>Plutonium and uranium refining by extraction</i>
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEPHIS	<i>Solvent extraction processes having interacting solutes</i>
ZSR	Zdanovskii-Stokes-Robinson

II Liste des symboles

TABLEAU II – Liste des symboles utilisés.

Symbole	Description	Unité
a	Activité	-
a_w	Activité de l'eau	-
A_{DH}	Paramètre de Debye-Hückel	-
b	Paramètre de correction de l'équation ZSR	-
b_{avg}	Valeur moyenne du paramètre b pour l'équation ZSR	-
C	Molarité	mol L^{-1} ou mol m^{-3}
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	Charge moléculaire	C
f	Coefficient d'activité de l'électrolyte (fraction molaire)	-
I	Force ionique	mol kg^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	J K^{-1}
K_{ex}	Constante d'équilibre	-
m	Molalité	mol kg^{-1}
m^{bi}	Molalité binaire	mol kg^{-1}
M	Masse molaire	g mol^{-1} ou kg mol^{-1}
n	Nombre de mole	mol
\mathcal{N}_a	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
p	Pression partielle	Pa
p^{st}	Pression partielle de l'état standard	Pa
p°	Pression de vapeur pure	Pa
q	Paramètre de l'équation KMT	-
r	Rayon d'une sphère (rayon solvaté ou hydrodynamique)	m
R	Constante des gaz parfait	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	Température	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
V	Volume	L ou m^3
V_M	Volume molaire	L ou m^3
V^{bi}	Volume binaire	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_m	Volume molaire partiel	L ou m^3
$V_{m,\text{lim}}$	Volume molaire partiel limite	L ou m^3

TABLEAU III – Liste des symboles utilisés (suite).

Symbole	Description	Unité
w	Mobilité	-
x	Fraction molaire	-
y	Fraction molale	-
z^-	Charge de l'anion	-
z^+	Charge du cation	-
Z	Nombre de charge	-
γ	Coefficient d'activité de l'électrolyte (molalité)	-
γ^{bi}	Coefficient d'activité binaire de l'électrolyte (molalité)	-
γ_c	Coefficient d'activité de l'électrolyte (molarité)	-
Γ	Coefficient d'activité réduit (KMT)	-
η	Viscosité	Pa s
η^*	Viscosité du solvant pur	Pa s
λ	Conductivité molaire ionique	$\text{m}^2 \text{S mol}^{-1}$
μ	Potentiel chimique en solution	J mol^{-1}
μ^*	Potentiel chimique du composé pur	J mol^{-1}
ν	Molécularité	-
Φ	Coefficient osmotique	-
ρ	Masse volumique	g cm^{-3}
ρ_{mix}	Masse volumique calculée avec l'équation de Vdovenko et Ryzanov	g cm^{-3}
ρ_{cor}	Masse volumique calculée avec l'équation de Vdovenko et Ryzanov corrigée	g cm^{-3}
ρ^{bi}	Masse volumique binaire	g m^{-3}
σ	Conductivité	S m^{-1}
ζ	Relation de Stokes ($= 6\pi\eta r$)	-

III Molécules chimiques

TABLEAU IV – Liste des molécules.

Molécule	Nom complet
CaCl_2	Chlorure de calcium
CuSO_4	Sulfate de cuivre
DAAP	Phosphonate diamyleamyle
DABP	Phosphonate de diamylebutyle
DBCyHeP	Phosphonate de dibutylecyclohexyle
DBDECP	Phosphonate de dibutyle N,N-diéthylecarbamyle
DBHeP	Phosphonate de dibutylehexyle
DBPP	Phosphonate de dibutylephényle
DHHP	Phosphonate de dihexylehexyle
HDHP	Phosphonate d'hexyledihexyle
HNO_3	Acide nitrique
H_2O	Eau
KCl	Chlorure de potassium
MgCl_2	Chlorure de magnésium
NaBr	Bromure de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
n-DD	n-Dodécane
OK	Kérosène inodore
PuO_2	Dioxyde de plutonium
$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$	Nitrate de ruthénium(III) nitrosyle
TBP	Phosphate de tri-butyle
THP	Phosphate de tri-hexyle
THPO	Phosphine de tri-hexyle
TiAP	Phosphate de tri-iso-amyle
TPH	Tétra propylène hydrogéné
TsBP	Phosphate de tri-sec-butyle
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	Nitrate d'uranyle
ZnSO_4	Sulfate de zinc
ZrCl_4	Chlorure de zirconium
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	Nitrate de zirconium

IV Structures des molécules phosphorées

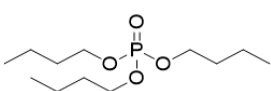
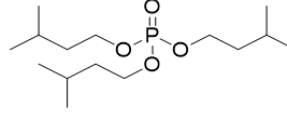
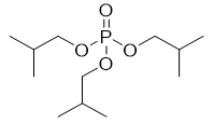
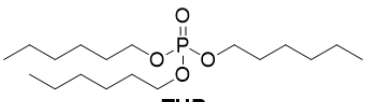
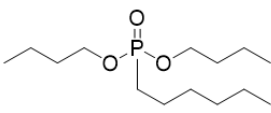
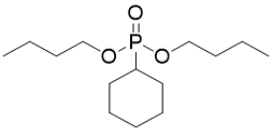
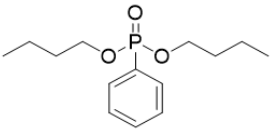
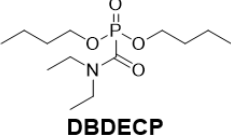
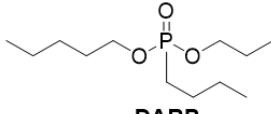
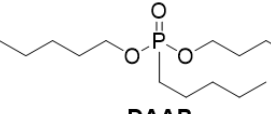
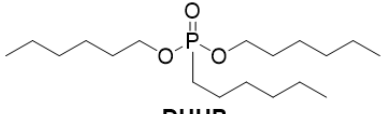
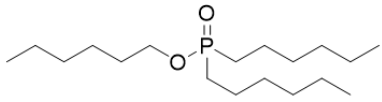
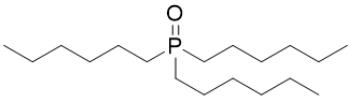
Phosphates			
 <p>TBP Tributylphosphate</p>		 <p>TiAP Tri-iso-amylphosphate</p>	
 <p>TsBP Tri-sec-butylphosphate</p>		 <p>THP Trihexylphosphate</p>	
Phosphonates			
 <p>DBHeP Dibutylhexylphosphonate</p>	 <p>DBCyHeP Dibutylcyclohexylphosphonate</p>	 <p>DBPhP Dibutylphenylphosphonate</p>	 <p>DBDECP Dibutyl-N,N-diethylcarbamylphosphonate</p>
 <p>DABP Diamylbutylphosphonate</p>	 <p>DAAP Diamylamylphosphonate</p>	 <p>DHHP Dihexylhexylphosphonate</p>	
Phosphinates		Phosphines	
 <p>HDHP Hexyldihexylphosphinate</p>		 <p>THPO Trihexylphosphine</p>	

FIGURE I – Structures des différentes molécules phosphorées mentionnées

Bibliographie

- [1] C. POINSSOT, S. BOURG, N. OUVRIER, N. COMBERNOUX, C. ROSTAING, M. VARGAS-GONZALEZ et J. BRUNO. « Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles ». *Energy* 69 (2014), p. 199-211.
- [2] C. POINSSOT, C. ROSTAING, S. GRANDJEAN et B. BOULLIS. « Recycling the Actinides, The Cornerstone of Any Sustainable Nuclear Fuel Cycles ». *Procedia Chem.* 7 (2012), p. 349-357.
- [3] CEA. *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets*, ed. M. DEN., Gif-sur-Yvette : Le moniteur. 2008.
- [4] H. A. C. (UKAEA Harwell Lab.) MCKAY. « The PUREX process ». *Science and technology of tributyl phosphate*. 1990.
- [5] J. M. MCKIBBEN. « Chemistry of the Purex Process ». *Radiochim. Acta* 36.1-2 (1984), p. 3-16.
- [6] W. S. GROENIER. *Calculation of the Transient Behavior of a Dilute-Purex Solvent Extraction Process having Application to the Reprocessing of LMFBR fuels*. Rapp. tech. Oak Ridge National Laboratory, 1972.
- [7] V. DRU, G. BERNIER, S. MICHAUD, P. MARC et C. SOREL. « Validity of the Simple Solution Concept for the Aqueous Quaternary System U(IV) Nitrate–U(VI) Nitrate–Nitric Acid–Water ». *J. Chem. Eng. Data* 65.4 (2020), p. 1506-1513.
- [8] A. B. ZDANOVSKII. *Trudy Sliyanoï Lab. Akad. Nauv. SSSR* 49 (1936), p. 237.
- [9] N. CHARRIN. « Contribution à la caractérisation de l'écart à l'idéalité des solutions concentrées d'électrolytes ». Thèse de doct. CEA Marcoule, 2000.
- [10] A. RUAS. « Caractérisation de l'écart à l'idéalité de solutions de sels d'actinide et de lanthanide : contribution de la théorie BIMSA ». Thèse de doct. Université Paris XI, 2006.
- [11] S. DE SIO. « Modélisation de l'extraction de Pu(IV) et spéciation de HNO₃ dans le traitement du combustible irradié ». Thèse de doct. Université de Montpellier, 2012.
- [12] M. BOURGEOIS. *Retraitement du combustible*. Technique de l'ingénieur. 1994.
- [13] C. SOREL. « Modélisation de l'extraction du nitrate de césium par un calixarène. Application à la modélisation du transport à travers des membranes liquides supportées. » Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie, 1996.
- [14] G. N. LEWIS. *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913), p. 1.
- [15] W. J. HAMER et Y.-C. WU. « Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-valent Electrolytes in Water at 25° C ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1.4 (1972), p. 1047-1099.

- [16] R. N. GOLDBERG. « Evaluated Activity and Osmotic Coefficients for Aqueous Solutions : thirty six uni-bivalent electrolytes ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10.3 (1981), p. 671-764.
- [17] V. M. M. LOBO. *Handbook of electrolytes solutions*. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [18] R. H. STOKES et R. A. ROBINSON. *Electrolytes solutions*. Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
- [19] D. P. FERNÁNDEZ, J. M. H. GOODWIN, E. W. LEMMON, J. M. H. LEVELT SENGERS et R. C. WILLIAMS. « A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye–Hückel Coefficients ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26.4 (1997), p. 1125-1166.
- [20] P. MOEYAERT. « Étude expérimentale et modélisation des équilibres d'extraction des produits de fission et actinides mineurs par les monoamides ». Thèse de doct. Université de Montpellier, 2016.
- [21] H. A. C. MCKAY. « Thermodynamics of Three-Component Systems ». *Nature* 169 (1952), p. 464-465.
- [22] E. A. GUGGENHEIM. « Thermodynamics ». *North Holland Publishing Company, Amsterdam* (1949), p. 249.
- [23] H. A. C. MCKAY et J. K. PERRING. « Calculations of the activity coefficients of mixed aqueous electrolytes from vapour pressures ». *Trans. Farad. Soc.* 49 (1953), p. 163.
- [24] H. MAJIMA, Y. AWAKURA et Y. KAWASAKI. *Activities of Water and Solutes in the Aqueous Solution Systems $H_2SO_4-M_x(SO_4)_y$ and $HCl-MCl_x$* . Rapp. tech. Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, 1988.
- [25] G. I. MIKULIN. *Abstracts of papers presented to the symposium on salting-in salting-out problems of liquid from solutions*. 1963.
- [26] R. H. STOKES et R. A. ROBINSON. « Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria ». *J. Phys. Chem.* 70 (1966), p. 2126.
- [27] V. M. VDOVENKO et M. A. RYAZANOV. *Radiokhimiya* 7 (1965), p. 442.
- [28] J. LY. « Contribution à la modélisation des systèmes liquide-liquide : application à l'extraction de nitrates métalliques par le phosphate en milieu nitrique ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie, 1984.
- [29] V. M. VDOVENKO et M. A. RYAZANOV. *Coefficients d'activité dans les systèmes à plusieurs composants. II. Importance de la règle de Zdanovskii pour le calcul des propriétés thermodynamiques des solutions mixtes*. 1965.
- [30] N. P. LECLAIRE, J. A. ANNO, G. COURTOIS, P. DANNUS, G. POUILLON et V. ROUYER. « Criticality Calculations Using the Isopiestic Density Law of Actinide Nitrates ». *Nuclear Technology* 144.3 (2003), p. 303-323.
- [31] A. N. KIRGINSTEV et A. V. LUK'YANOV. « Étude des solutions ternaires par la méthode isopiastique. IX. Solutions à fortes réactions chimiques ». *Radiochimie* 9 (1967), p. 65.
- [32] A. N. KIRGINSTEV et A. V. LUK'YANOV. *Russ. Chem. Rev.* 6 (1981), p. 232.
- [33] A. N. KIRGINSTEV et A. V. LUK'YANOV. « Isopiestic investigation of ternary solutions. II. The sodium chloride-rubidium chloride-water system ». *Russ. J. Phys. Chem.* 38.5 (1964), p. 702.
- [34] H. MAJIMA et Y. AWAKURA. « Water and solute activities of $H_2SO_4-Fe(SO_4)_3-H_2O$ and $HCl-FeCl_3-H_2O$ solutions systems : part II. Activities of solutes ». *Metallurgical Transactions B* 176 (1986), p. 621.

- [35] P. DANNUS. « Modélisation physico-chimique de l'extraction de constituants inorganiques par des réactifs solvatants ». Thèse de doct. université Pierre et Marie Curie, 1991.
- [36] W. Jr. DAVIS et H. J. DE BRUIN. « New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26.6 (1964), p. 1069-1083.
- [37] O. REDLICH, W. E. GARGAVE et W. D. KROSTEK. « Thermodynamics of Solutions. Consistency of Sparse Data. Activities of Nitric and Perchloric Acids ». *Ind. Eng. Chem. Fundament.* 7.2 (1968), p. 211-214.
- [38] H. P. MEISSNER et J. W. TESTER. « Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions ». *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 11.1 (1972), p. 128-133.
- [39] C. L. KUSIK et H. P. MEISSNER. « Vapor Pressures of Water over Aqueous Solutions of Strong Electrolytes ». *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 12.1 (1973), p. 112-115.
- [40] H. P. MEISSNER. « Prediction of Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Systems ». *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications* (1980), p. 495-511.
- [41] L. A. BROMLEY. « Thermodynamics Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions ». *AlChE J.* 19.2 (1973), p. 313-320.
- [42] P. SWAIN, C. MALLIKA, R. SRINIVASAN, U. KAMACHI MUDALI et R. NATARAJAN. « Separation and recovery of ruthenium : a review ». *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298 (2013), p. 781-796.
- [43] V. CARRON. « Etude du mécanisme d'oxydation des formes dissoutes du ruthénium dans les solutions d'acide nitrique ». Thèse de doct. Université Grenoble I, 2000.
- [44] J. BOURGES, M. LECOMTE, J.P. GUE et M. GERMAIN. *Rapport interne*. Rapp. tech. CEA.
- [45] S. COLETTE MAATOUK. *Le ruthenium dans le cycle du combustible*. Rapp. tech. CEA, 2010.
- [46] J. H. ENEMARK et R. D. FELTHAM. « Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes ». *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974), p. 339-406.
- [47] F. BOTTOMLEY. « Nitrosyl complexes of ruthenium ». *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978), p. 7-32.
- [48] A. A. SICZEK et M. J. STEINDLER. « Chemistry of Ruthenium and Zirconium in the Purex Solvent Extraction Process ». *At. Energy Rev.* 16 (1978), p. 578-618.
- [49] G. B. BOKI, W. ANG P'U et T. S. KHODASHOVA. *Zh. Strukt. Khim* 3 (1962), p. 163.
- [50] G. G. J. BOSWELL et S. SOENTONO. « Ruthenium Nitrosyl Complexes in Nitric Acid Solutions ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981), p. 1625-1632.
- [51] H. U. FOERSTERLING. *ZFI-Mitteilungen* 82 (1983), p. 5-85.
- [52] A. L. KOSTER, I. MAY, C. A. SHARRAD, D. WRIGHT, I. F. OWENS, J. M. CHARNOCK et C. HENNIG. *Ruthenium Speciation in Model Nuclear Fuel Process Solutions*. Rapp. tech. ATALANTE 2004 conference, 2004.
- [53] D. SCARGILL et C. E. LYON. « AERE - R 4292 » (1963).
- [54] D. SCARGILL. « AERE - R 4583 » (1964).
- [55] D. SCARGILL, C. E. LYON, N. R. LARGE et J. M. FLETCHER. « Nitratooquo Complexes of Nitrosylruthenium III ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965), p. 161-171.

- [56] D. SCARGILL et J. M. FLETCHER. « Nitratonitrosylruthenium Complexes ». *Proceedings of the Chemical Society* (1961), p. 251.
- [57] G. RUDSTAM. « Studies of Nitrosylruthenium Complexes in Nitric Acid Using Repeated Extractions ». *Acta Chem. Scand.* 13 (1959), p. 1481-1501.
- [58] J. M. FLETCHER, I. L. JENKINS, F. M. LEVER, F. S. MARTIN, A. R. POWELL et R. TODD. « Nitrate and Nitro Complexes of Nitrosylruthenium ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1.6 (1955), p. 378-401.
- [59] A. V. OCHKIN, A. V. OBRUCHNIKOV, V. S. SMELOV et V. V. CHUBUKOV. « Coextraction of nitrosoruthenium nitrates with uranium (6) in the TBP-HNO₃-UO₂(NO₃)₂ system. » *Radiokhimiya* 31.6 (1989), p. 143-147.
- [60] K. JOON. « Solvent Extraction Research Proceedings on the 5th International Conference on Solvent Extraction Chemistry, Jerusalem, Israel, 16-18 September 1968, Edited by A. S. KERTES and Y. MARCUS ». *Wiley-Interscience* (1969).
- [61] A. JOLY. *Compt. Rend.* 108 (1889), p. 854.
- [62] A. JOLY et M. VERES. « Sur quelques azotites doubles de ruthénium et de potassium. » *Compt. Rend.* 109 (1889), p. 667.
- [63] V. D. NIKOL'SKIJ et V. S. ŠMIDT. *ŽNKh* 2.12 (1957), p. 2746.
- [64] J. M. FLETCHER, P. G. M. BROWN, E. R. GARDNER, C. J. HARDY, A. G. WAIN et J. L. WOODHEAD. « Nitrosylruthenium Nitrate Complexes in Aqueous Nitric Acid ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12.1-2 (1959), p. 154-173.
- [65] I. L. JENKINS et A. G. WAIN. « The proton dissociation and hydrolysis in trinitratonitrosylruthenium in aqueous solutions ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3.1 (1956), p. 28-37.
- [66] W. KRAAK. *Report KR-3*. Rapp. tech. Kjeller Research Establishment, 1959.
- [67] P. G. M. BROWN. « Nitro complexes of nitrosylruthenium ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13.1-2 (1960), p. 73-83.
- [68] B. P. NIKOL'SKII et E. I. IL'ENKO. « Étude de l'hydrolyse des complexes nitrates de nitrosoruthénium ». *Soviet Radiochemistry* 8 (1966), p. 197-204.
- [69] I. KITAYEVITCH, M. RONA et G. SCHMUKLER. « Separation and Characterization of Ruthenium Hydrolyzates by Gel-Permeation Chromatography ». *Anal. Chim. Acta.* 61 (1972), p. 277-283.
- [70] G. L. SOLOVEICHIK. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. T. 5. New York : Wiley Interscience, 1994, p. 4475-4488.
- [71] R. C. FAY. « Zirconium and Hafnium ». *Comprehensive Coordination Chemistry*. T. 3. Oxford : Pergamon, 1987, p. 363-441.
- [72] A. SINGHAL, L. M. TOTH, J. S. LIN et K. AFFHOLTER. « Zirconium(IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution ». *J. Am. Chem. Soc.* 118.46 (1996), p. 11529-11534.
- [73] W. H. MCVEY. *Zirconium chemistry : the nitrate and thenoyl trifluoroacetone complexes and the hydrolytic species (HW-21487)*. Sous la dir. d'Hanford Atomic Products OPERATION. 1951.
- [74] A. J. ZIELEN et R. E. CONNICK. « The Hydrolytic Polymerization of Zirconium in Perchloric Acid Solutions ». *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956), p. 5785-5792.
- [75] G. M. MUHA et P. A. VAUGHAN. « Structure of the complex ion in aqueous solutions of zirconyl and hafnyl oxyhalides ». *J. Chem. Phys.* 33 (1960), p. 194.

- [76] S. TRIBALAT et L. SCHRIVER. « Polymérisation du zirconium-IV en solution aqueuse acide. » *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9 (1975), p. 2012.
- [77] A. VEYLAND, L. DUPONT, J-C. PIERRARD, J. RIMBAULT et M. APLINCOURT. « Thermodynamic Stability of Zirconium(IV) Complexes with Hydroxy Ions ». *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998.11 (1998), p. 1765-1770.
- [78] E. CURTI et C. DEGUELDRE. « Solubility and hydrolysis of Zr oxides : a review and supplemental data ». *Radiochim. Acta* 90 (2002), p. 801-804.
- [79] C. F. BAES et R. E. MESMER. *The hydrolysis of cations*. New York : Wiley, 1976.
- [80] H. BILINSKI, M. BRANICA et L. G. SILLEN. « Precipitation and hydrolysis of metallic ions. II. Studies on the solubility of zirconium hydroxide in dilute solutions and in 1M NaClO₄. » *Acta Chem. Scand.* 20.3 (1966), p. 853-861.
- [81] B. NORÉN. « The hydrolysis of Zr⁴⁺ and Hf⁴⁺ ». *Acta Chem. Scand.* 27.4 (1973), p. 1369-1384.
- [82] I. A. SHEKA et T. V. PEVZNER. « Solubility of zirconium and hafnium hydroxides in sodium hydroxide solutions ». *Russ. J. Inorg. Chem.* 5. Russ. J. Inorg. Chem. (1960), p. 1119.
- [83] J. H. ADAIR, R. P. DENKEWICZ et F. J. ARRIAGADA. « Precipitation and in-situ transformation in the hydrothermal synthesis of crystalline zirconium dioxide. » *J. Am. Ceram. Soc. Inc.* 21.18 (1988).
- [84] P. N. KOVALENKO et K. N. BAGDASAROV. « The solubility of zirconium hydroxide. » *Russ. J. Inorg. Chem.* 6 (1961), p. 272.
- [85] M. A. POUCHON, E. CURTI, C. DEGUELDRE et L. TOBLER. « The influence of carbonate complexes on the solubility of zirconia : new experimental data. » *Progr. Nucl. Energy* 38.3-4 (2001), p. 443-446.
- [86] C. EKBERG, G. KÄLLVENIUS, Y. ALBINSSON et P. L. BROWN. « Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV) ». *J. Solution Chem.* 33.1 (2004), p. 47-79.
- [87] C. WALTHER, J. ROTHE, M. FUSS, B. BÜCHNER, S. KOLTSOV et T. BERGMANN. « Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS ». *Anal. Bioanal. Chem.* 388.2 (2007), p. 409-431.
- [88] P. D. SOUTHON, J. R. BARTLETT, J. L. WOOLFREY et B. BEN-NISSAN. « Formation and Characterization of an Aqueous Zirconium Hydroxide Colloid ». *Chem. Mater.* 14.10 (2002), p. 4313-4319.
- [89] B. A. J. LISTER et L. A. McDONALD. « Some aspects of the solution chemistry of zirconium ». *J. Chem. Soc.* 0 (1952), p. 4315-4330.
- [90] A. CLEARFIELD. « Structural Aspects of Zirconium Chemistry ». *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)* 14 (1964), p. 91-108.
- [91] É. ESBELIN. « Étude de la complexation et de la précipitation du molybdène (VI) par le zirconium (IV) en milieu très acide. Application à la dissolution du combustible nucléaire irradié ». Thèse de doct. Université de Paris VI, 1999.
- [92] A. CLEARFIELD. « The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions ». *J. Mater. Res.* 5.1 (1990), p. 161-162.
- [93] F. TAKASAKI, N. OGAWA, I. WATANABE, T. SUZUKI, Y. NAKAJIMA, T. WAKITA et R. SUZUKI. « Structure of Zirconium(IV) in Aqueous Zirconium Chloride Solutions as Studied by Zr - K Edge Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis [jap] ». *Bunsenki Kagaku* 59.6 (2010), p. 447-454.

- [94] N. OGAWA, H. SAKANE, T. MIYANAGA, N. MATSUBAYASHI et S. IKEDA. « An extended X-ray absorption fine structure analysis of the local structure for zirconium (IV) in acidic aqueous solution. [jap] ». *Bunseki Kagaku* 35 (1986), p. 785-788.
- [95] T. SASAKI, T. KOBAYASHI, I. TAKAGI et H. MORIYAMA. « Solubility measurement of zirconium(IV) hydrous oxide ». *Radiochim. Acta* 94.9-11 (2005), p. 489-494.
- [96] O. A. GOVORUKHINA, V. N. BRUSENTOVA, T. N. VASIL'EVA, N. L. MIKHAILOVA et S. D. NIKITINA. « The ZrO_2 - HNO_3 - H_2O system at 20 and 100deg C ». *Russ. J. Inorg. Chem.* 34 (1989), p. 1807-1809.
- [97] H. CHEN, J SANGSTER, T. T. TENG et F. LENZI. « A General Method of Predicting the Water Activity of Ternary Aqueous Solutions from Binary Data ». *Can. J. Chem. Eng.* 51 (1973), p. 234-241.
- [98] Y.-F. HU. « An Empirical Approach for Estimating the Density of Multicomponent Aqueous Solutions Obeying the Linear Isopiestic Relation ». *J. Solution Chem.* 29.12 (2000), p. 1229-1236.
- [99] M. LALIBERTÉ et E. COOPER. « Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions ». *J. Chem. Eng. Data* 49.5 (2004), p. 1141-1151.
- [100] H.-L. ZHANG, G.-H. CHEN et S.-J. HAN. « Viscosity and Density of $H_2O + NaCl + CaCl_2$ and $H_2O + KCl + CaCl_2$ at 298.15 K ». *J. Chem. Eng. Data* 42.3 (1997), p. 526-530.
- [101] A. G. OSTROFF, B. S. SNOWDEN, JR. et D. E. WOESSNER. « Viscosities of Protonated and Deuterated Water Solutions of Alkali Metal Chlorides ». *J. Phys. Chem.* 73.8 (1969), p. 2784.
- [102] B. R. STAPLES et R. L. NUTTALL. « The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298,15 K ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6.2 (1977), p. 385-407.
- [103] A. N. KIRGINSTEV et A. V. LUK'YANOV. « Isopiestic investigation of ternary solutions. VII. Ternary solutions lithium chloride - caesium chloride - water, potassium chloride - caesium chloride - water, rubidium chloride - caesium chloride - water, potassium chloride - calcium chloride - water and potassium chloride - magnesium chloride - water. » *Russ. J. Phys. Chem.* 40.6 (1966), p. 686-688.
- [104] A. KUMAR. « Mixture Densities and Volumes of Aqueous KCl-MgCl₂ up to Ionic Strength of 4.5 mol.kg⁻¹ and at 298.15 K ». *J. Chem. Eng. Data* 34.1 (1989), p. 87-89.
- [105] R. N. GOLDBERG et R. L. NUTTALL. « Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions : The alkaline earth metal halides ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7.1 (1978), p. 263.
- [106] D. G. MILLER, J. A. RARD, L. B. EPPSTEIN et J. G. ALBRIGHT. « Mutual Diffusion Coefficients and Ionic Transport Coefficients l_{ij} of $MgCl_2$ - H_2O at 25 C ». *J. Phys. Chem.* 88.23 (1984), p. 5739-5748.
- [107] A. KUMAR. « Densities and Excess Volumes of Aqueous KCl-NaBr up to Ionic Strength of 4 mol.kg⁻¹ ». *J. Chem. Eng. Data* 34.4 (1989), p. 446-447.
- [108] J. A. GATES et R. H. WOOD. « Densities of aqueous solutions of sodium chloride, magnesium chloride, potassium chloride, sodium bromide, lithium chloride, and calcium chloride from 0.05 to 5.0 mol kg⁻¹ and 0.1013 to 40 MPa at 298.15 K ». *J. Chem. Eng. Data* 30.1 (1985), p. 44-49.
- [109] A. K. COVINGTON, T. H. LILLEY et R. A. ROBINSON. « Excess Free Energies of Aqueous Mixtures of Some Alkali Metal Halide Salt Pairs ». *J. Phys. Chem.* 72.8 (1968), p. 2759-2763.

- [110] R. H. STOKES et B. J. LEVIEN. « The Osmotic and Activity Coefficients of Zinc Nitrate, Zinc Perchlorate and Magnesium Perchlorate. Transference Numbers in Zinc Perchlorate Solutions ». *J. Am. Chem. Soc.* 68.2 (1946), p. 333-337.
- [111] F. A. GONÇALVES et J. KESTIN. « The Viscosity of NaCl and KCl Solutions in the Range 25–50 C ». *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81.11 (1977), p. 1156-1161.
- [112] A. N. KIRGINSTEV et A. V. LUK'YANOV. « Isopiestic investigation of ternary solutions. III. Sodium chloride - sodium nitrate - water, sodium chloride - sodium bromide - water, and ammonium chloride - ammonium bromide - water ». *Russ. J. Phys. Chem.* 38.6 (1964), p. 867-869.
- [113] Y. MARCUS. *Ions in Water and Biophysical Implications*. Springer, 2012.
- [114] S. REYNAERT, P. MOLDENAERS et J. VERMANT. « Control over Colloidal Aggregation in Monolayers of Latex Particles at the Oil-Water Interface ». *Langmuir* 22 (2006), p. 4936-4945.
- [115] B. J. PARK, J. P. PANTINA, M. OETTEL, S. REYNAERT et J. VERMANT. « Control over Colloidal Aggregation in Monolayers of Latex Particles at the Oil-Water Interface ». *Langmuir* 24 (2008), p. 1686-1694.
- [116] A. V. LEVANOVA, O. Ya. ISAIKINA et V. V. LUNIN. « Dissociation Constant of Nitric Acid ». *Russ. J. Phys. Chem.* 91.7 (2017), p. 1221-1228.
- [117] D. E. IRISH et O. PUZIC. « Raman Spectral Study of the Constitution and Equilibria of Nitric Acid and d-Nitric Acid ». *J. Solution Chem.* 10.6 (1981), p. 377-393.
- [118] A. RUAS, P. POCHON, J.-P. SIMONIN et P. MOISY. « Nitric acid : modelling osmotic coefficients and acid-base dissociation using the BIMSA theory ». *Dalton Trans.* 39 (2010), p. 10148-10153.
- [119] S. HLUSHAK, J.-P. SIMONIN, S. DE SIO, O. BERNARD, A. RUAS, P. POCHON, S. JAN et P. MOISY. « Speciation in aqueous solutions of nitric acid ». *Dalton Trans.* 42 (2013), p. 2853-2860.
- [120] P. DEBYE et E. HÜCKEL. « The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. » *Physikalische Zeitschrift* 24 (1923), p. 185-206.
- [121] N. CHARRIN, P. MOISY, S. GARCIA-ARGOTE et P. BLANC. *Radiochim.* 86 (1999), p. 143.
- [122] M. POURBAIS. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Sous la dir. de G. V. & CIE. 1963.
- [123] A. V. OCHKIN, M. A. AFONINA, A. O. MERKUSHKIN et S. Yu. NEKHAEVSKII. « Extraction of Nitric Acid by Tributyl Phosphate Solution in nDodecane ». *Russ. J. Phys. Chem.* 84.9 (2010), p. 1526-1531.
- [124] R. PRASANNA, A. SURESH, T. G. SRINIVASAN et P. R. VASUDEVA RAO. « Extraction of nitric acid by some trialkyl phosphates ». *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 222.1-2 (1997), p. 231-234.
- [125] D. R. OLANDER, L. DONADIEU et M. BENEDICT. « The Distribution of Nitric Acid Between Water and Tributyl Phosphate - Hexane Solvents ». *AIChE J.* 7.1 (1961), p. 152-159.
- [126] P. E. BURNS et C. HANSON. « Distribution of Nitric Acid between Tri-n-Butyl Phosphate and Water ». *J. Appl. Chem.* 14.3 (1964), p. 117-121.
- [127] W. Jr. DAVIS, J. MROCHEK et C. J. HARDY. « The system : tri-n-butyl phosphate (TBP)-nitric acid-water—I Activities of TBP in equilibrium with aqueous nitric acid and partial molar volumes of the three components in the TBP phase ». *J. inorg. nucl. Chem.* 28.9 (1966), p. 2001-2014.

- [128] W. Jr. DAVIS. *Thermodynamics of Extraction of Nitric Acid by Tri-n-Butyl Phosphate – Hydrocarbon Diluent Solutions*. Rapp. tech. U.S. Atomic Energy Commission, 1961.
- [129] K. ALCOCK, S. S. GRIMLEY, T. V. HEALY, J. KENNEDY et H. A. C. MCKAY. « The Extraction of Nitrates by Tri-n-Butyl Phosphate (TBP) ». *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956), p. 39-47.
- [130] R. CHIARIZIA et A. BRIAND. « Third Phase Formation in the Extraction of Inorganic Acids by TBP in n-Octane ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 25.3 (2007), p. 351-371.
- [131] S. ANNAM, G. GOPAKUMAR, C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, N. SIVARAMAN, A. SIVARAMAKRISHNA et K. VIJAYAKRISHNA. « Trihexyl phosphate to trihexyl phosphine oxide : Diverse effect on extraction behavior of actinides ». *J. Mol. Liq.* 256 (2018), p. 416-423.
- [132] S. ANNAM, G. GOPAKUMAR, C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, N. SIVARAMAN, A. SIVARAMAKRISHNA et K. VIJAYAKRISHNA. « Extraction of actinides by Tri-n-butyl phosphate derivatives : Effect of substituents ». *Inorganica Chimica Acta* 469 (2018), p. 123-132.
- [133] C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, A. SURESH, T. G. SRINIVASAN et P. R. VASUDEVA RAO. « Tricyclohexylphosphate — A Unique Member in the Neutral Organophosphate Family ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 21.2 (2003), p. 221-238.
- [134] C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, T. G. SRINIVASAN et P. R. VASUDEVA RAO. « Studies on the Extraction of Actinides by Diamylamyl Phosphonate ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 25.6 (2007), p. 771-789.
- [135] C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, T. G. SRINIVASAN et P. R. VASUDEVA RAO. « Studies on the extraction of actinides by dibutylbutyl phosphonate ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 28.2 (2010), p. 202-224.
- [136] C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, T. G. SRINIVASAN et P. R. VASUDEVA RAO. « Studies on the Extraction of Actinides by Substituted Butyl Phosphonates ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 30.3 (2012), p. 262-277.
- [137] C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, S. JAYALAKSHMI, N. SIVARAMAN et P. R. VASUDEVA RAO. « Studies on extraction of actinides by unsymmetrical diamylbutyl phosphonate ». *Radiochim. Acta* 103.4 (2015), p. 235-243.
- [138] C. K. VYAS, C. V. S. BRAHMMANANDA RAO, S. JAYALAKSHMI, P. M. JOSHIRAO et V. K. MANCHANDA. « Phosphonates as alternative to tributyl phosphate for the separation of actinides from fission products ». *Radiochim. Acta* 103.4 (2015), p. 277-285.
- [139] T. H. SIDDALL. « Trialkyl Phosphates and Dialkyl Alkylphosphonates in Uranium and Thorium Extraction ». *Ind. Eng. Chem. Res.* 51.1 (1959), p. 41-44.
- [140] D. C. MADIGAN et R. W. CATTRALL. « The extraction of thorium from nitrate solution by dibutyl butyl phosphonate ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21.3 (1961), p. 334-338.
- [141] T. K. SAHOO et T. G. SRINIVASAN. « Effect of temperature on the extraction of uranium by TiAP/n-dodecane ». *Desalination Water Treat.* 12.1-3 (2009), p. 40-44.
- [142] E. S. STOYANOV, V. A. MIKHAILOV, Chekmarev. A. M. et S. V. CHIZHEVSKAYA. « The Composition and Structure of the Associates of Nitric Acid Extracted from its Concentrated Aqueous Solutions by 100% Tributyl Phosphate ». *Russ. J. Inorg. Chem.* 35.6 (1990), p. 821-826.
- [143] E. S. STOYANOV, V. A. MIKHAILOV et Chekmarev. A. M. « The Chemistry of the Extraction of Nitric Acid by Tributyl Phosphate and Other Oxygen-containing Extracting Agents. » *Russ. J. Inorg. Chem.* 37.11 (1992), p. 1323-1329.

- [144] H. NAGANAWA et S. TACHIMORI. « Complex Formation between Tributyl Phosphate and Nitric Acid and the Hydration of the Complexes in Dodecane ». *The Chemical Society of Japan* 70.4 (1997), p. 809-819.
- [145] J. PLAUE, A. GELIS et K. CZERWINSKI. « Plutonium Third Phase Formation in the 30% TBP/Nitric Acid/Hydrogenated Polypropylene Tetramer System ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 24.3 (2006), p. 271-282.
- [146] P. IVANOV, J. MU, L. LEAY, S.-Y. CHANG, C. A. SHARRAD, A. J. MASTERS et S. L. M. SCHROEDER. « Organic and Third Phase in HNO₃/TBP/n-Dodecane System : No Reverse Micelles ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 35.4 (2017), p. 251-265.
- [147] B. MOKILI et C. POITRENAUD. « Modelling of Nitric Acid and Water Extraction from Aqueous Solutions Containing a Salting-out Agent by Tri-n-butylphosphate ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 13.4 (1995), p. 731-754.
- [148] L. DAMIANNI et V. FATTORE. « Nitric acid, water and tributylphosphate equilibrium system ». *energia nucleare* 6.12 (1959), p. 793-798.
- [149] W. E. SHUKER. *Nitric acid species in tri-n-butyl phosphate solutions*. Rapp. tech. AEC Research et Development Report - Separations Chemistry Division, 1960.
- [150] A. M. ROZEN, L. G. ANDRUTSKII et M. P. SHAPOVALOV. « New Mathematical Testing of the Extraction of Tributylphosphate Nitric Acid in Diluents ». *Zh. Neorg. Khim.* 27.8 (1982), p. 2059-2064.
- [151] V. V. SERGIEVSKI, I. A. FRADKIN et A. I. BOYARINOV. « Extraction of Metal Nitrates and Nitric-Acid .11. Representation of the Extraction of Nitric-Acid from Binary and Ternary Solutions by Tri-normal-butylphosphate ». *Soviet Radiochemistry* 24.2 (1982), p. 182-185.
- [152] J. M. SHAEKERS. « Estimation of Equilibrium Constants for the Extraction of Nitric Acid by TBP-Kerosene mixtures ». *ISEC'86* 1 (1986), p. 185-190.
- [153] D. J. CHAIKO et G. F. VANDERGRIFT. « A Thermodynamic Model of Nitric Acid Extraction by Tri-n-Butyl Phosphate ». *Nuclear Technology* 82.1 (1988), p. 52-59.
- [154] C. R. BLAYLOCK et D. W. TEDDER. « Competitive equilibria in the system : Water, nitric acid, tri-n-butyl phosphate, and Amsco 125-82 ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 7.2 (1989), p. 249-271.
- [155] S.P. HLUSHAK, J.P. SIMONIN, B. CANIFFI, P. MOISY, C. SOREL et O. BERNARD. « Description of partition equilibria for uranyl nitrate, nitric acid and water extracted by tributyl phosphate in dodecane ». *Hydrometallurgy* 109.1-2 (2011), p. 97-105.
- [156] D. F. PEPPARD et J. R. FERRARO. « An Infra-red Study of the Systems Tri-n-butyl Phosphate-HNO₃ and Bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric Acid-HNO₃ ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15 (1960), p. 365-370.
- [157] K. NUKADA, K. NAITO et U. MAEDA. « On the Mechanism of the Extraction of Uranyl Nitrate by Tributyl Phosphate II. Infrared Study ». *Bull. Chem. Soc. Jpn* 33.7 (1960), p. 894-898.
- [158] E. KOZLOWSKA-MILNER. « Hydrogen bonding in the frozen TBP-HNO₃ system. » *Bull. Acad. Pol. Sci.* 24 (1976), p. 499.
- [159] V. A. LAGUTENKOV, A. V. GALAEV, D. I. SKOROVAROV et N. M. MESHCHERYAKOV. « Study of molecular-ion structure of H-complexes of neutral organophosphorous extractants by IR and spectroscopic methods ». *Zh. Prikl. Spektrosk.* 50.3 (1989), p. 420-426.

- [160] J. R. FERRARO, M. BORKOWSKI, R. CHIARIZIA et D. R. MCALISTER. « FT-IR Spectroscopy of Nitric Acid in TBP/Octane Solution ». *Solvent Extr. Ion Exch.* 19.6 (2001), p. 981-992.
- [161] L. I. KATZIN. « Infrared spectra of water in tributyl phosphate containing dissolved salts and the effects of solutes on the trialkyl phosphate spectrum ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20 (1961), p. 300.
- [162] W. W. SCHULZ. *Science and Technology of Tributyl Phosphate. Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis*. T. 1. CRC Press, Inc., 1984.
- [163] L. C. THOMAS. *Interpretation of the Infrared Spectra of Organo-phosphorus Compounds*. Heyden, 1974.
- [164] F. S. MORTIMER. « Vibrational assignment and rotational isomerism in some simple organic phosphate ». *Spectrochim. Acta* (1957).
- [165] L. J. BELLAMY. *The Infrared Study of Complex Molecules*. John Wiley & Sons, 1958.
- [166] L. L. BURGER. « unpublished work ». Genral Electric Co., Richland, Washington.
- [167] D. DRYSEN et Dj. PETKOVIC. « Distribution studies of tripropyl phosphate between different organic diluents and water ». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965), p. 1381.
- [168] A. R. FARAWILA. « Supercritical Fluid Extraction : Spectroscopic Study of Interactions - Comparison to Solvent Extraction ». Thèse de doct. Université Louis Pasteur - Strasbourg, 2005.
- [169] A. A. VASHMAN et I. S. PRONIN. « NMR Study of the TBP-HNO₃ and TBP-HNO₃-H₂O Systems ». *Zh. Neorg. Khim.* 20 (1975), p. 1043-1049.
- [170] A. M. LINES, G. L. NELSON, A. J. CASELLA, J. M. BELLO, S. B. CLARK et S. A. BRYAN. « Multivariate Analysis To Quantify Species in the Presence of Direct Interferents : Micro-Raman Analysis of HNO₃ in Microfluidic Devices ». *Anal. Chem.* 90.4 (2018), p. 2548-2554.
- [171] M. A. BAHRI, A. RUAS, P. MOISY et É. LABBÉ. « Electrochemical Behavior of Cerium (IV) Species in n-TriButylPhosphate ». *Electrochimica Acta* 169 (2015), p. 1-6.
- [172] V. FRIEHMELT, A HE, Z. YANG et G. MARX. « Transport behaviour of water and nitric acid in tributyl phosphate/n-dedecane mixtures ». *Analytica Chimica Acta* 201 (1987), p. 135-144.
- [173] J. M. FLETCHER et C. J. HARDY. « Extraction of Metal Nitrates by TBP·HNO₃ ». *Nuclear Science and Engineering* 16.4 (1963), p. 421-427.
- [174] P. LEROY. *Étude du solvant phosphate tributylrique 30% dodécane*. Rapp. tech. CEA, 1967.
- [175] M. J. SERVIS, D. T. WU et J. C. BRALEY. « Network analysis and percolation transition in hydrogen bonded clusters : nitric acid and water extracted by tributyl phosphate ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2017).
- [176] A. G. BALDWIN, M. J. SERVIS, Y. YANG, N. J. BRIDGES, D. T. WU et J. C. SHAFER. « The structure of tributyl phosphate solutions : Nitric acid, uranium (VI), and zirconium (IV) ». *J. Mol. Liq.* 246 (2017), p. 225-235.
- [177] I. RAMIÈRE. *Rapport interne*. Rapp. tech. CEA.
- [178] M. F. PUSHLENKOV, E. V. KOMAROV et M. E. SHURENKOVA. « Intermolecular interaction in the system (C₄H₉O)₃PO-HNO₃-H₂O ». *Zhurn. Strukt. Khim.* 2 (1961), p. 682.

- [179] T. SATO. « The Extraction of Zirconium from Nitric Acid Solutions by tri-n-butyl phosphate and di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid ». *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 367.5-6 (1969), p. 303-312.
- [180] A. J. MOFFAT et R. D. THOMPSON. *Basic studies of chemical stability in extraction systems I. The effect of zirconium nitrate and nitric acid upon the chemical stability of tributyl phosphate*. Rapp. tech. U. S. Atomic Energy Commission, 1961.
- [181] I. V. MOROZOV, A. A. FEDOROVA, D. V. PALAMARCHUK et S. I. TROYANOV. « Synthesis and crystal structures of zirconium(IV) nitrate complexes $\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cs}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$, and $(\text{NH}_4)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5](\text{HNO}_3)$ ». *Russ. Chem. Bull., International Edition* 54.1 (2005), p. 93-98.
- [182] I. V. BLAZHEVA, Yu. S. FEDOROV, B. Ya. ZILBERMAN et L. G. MASHIROV. « Extraction of Zirconium with Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions ». *Radiochemistry* (2008).
- [183] Z. M. ZHANG, S. CHEN et Y. Z. LIANG. « Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares ». *Analyst* 135.5 (2010), p. 1138-1146.
- [184] S.-J. BAEK, A. PARK, Y.-J. AHN et J. CHOO. « Baseline correction using asymmetrically reweighted penalized least squares smoothing ». *Analyst* 140.1 (2015), p. 250-257.
- [185] K. J. GOODMAN et T. BRENNAN. « Curve Fitting for Restoration of Accuracy for Overlapping Peaks in Gas Chromatography / Combustion Isotope Ratio Mass Spectrometry ». *Anal. Chem.* 66.8 (1994), p. 1294-1301.
- [186] P. LANGEVIN. « Sur la théorie du mouvement brownien ». *C. R. Acad. Sci.* 146 (1908), p. 530-533.
- [187] A. EINSTEIN. « A New Determination of Molecular Dimensions ». Thèse de doct. University of Zurich, 1905.

Résumé

Les modèles d'extraction liquide-liquide comme ceux développés par le CEA nécessitent une description précise des équilibres d'extraction prenant en compte explicitement les écarts à l'idéalité ainsi que la spéciation des différents éléments en présence. Dans un premier temps, l'acquisition des données binaires du nitrate de ruthénium nitrosyle, électrolyte posant problème dans le procédé PUREX, pour la détermination des écarts à l'idéalité a été réalisée pour une gamme d'activité d'eau allant de 1 à 0,750. Les propriétés chimiques de cet électrolyte ont demandé le développement de nouvelles méthodologies pour adapter l'approche des solutions simples aux mélanges présentant un écart à ce comportement. Dans un second temps, la spéciation de l'acide nitrique en phase organique, nécessaire à la détermination de la quantité de TBP libre en solution, a été étudié via l'analyse de résultats expérimentaux issus des systèmes TBP/HNO₃/H₂O/TPH et TBP/HNO₃. La mise en évidence du rôle de l'eau dans la formation des clusters observés expérimentalement a permis de proposer un modèle en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique.

Mots clés : Données binaires · nitrate de ruthénium nitrosyle · Spéciation · Acide nitrique · Phase organique

Abstract

Solvent extraction models as the ones developed by the CEA required a precise description of extraction equilibria taking into account explicitly the deviation from ideality and the speciation of the different elements involved. Firstly, binary data acquisition of ruthenium nitrosylnitrate, problematic electrolyte in the PUREX process, for the determination of the deviation from ideality has been performed for water activity between 1 and 0.750. The chemical properties of this electrolyte required the development of new methodologies to adapt the simple solution approach to mixtures exhibiting a deviation from this behavior. Secondly, nitric acid speciation in the organic phase, required to determine the quantity of free TBP in solution, has been studied through the analysis of experimental data for two different systems : TBP/HNO₃/H₂O/TPH and TBP/HNO₃. The highlighting of the importance of water for the formation of clusters observed experimentally allows the proposition of a model depending on the concentration of nitric acid in the organic phase.

Key words : Binary data · Ruthenium nitrosylnitrate · Speciation · Nitric acid · Organic phase