



HAL
open science

Identification des contributions énergétiques pour l'extraction liquide-liquide

Mathilde Coquil

► **To cite this version:**

Mathilde Coquil. Identification des contributions énergétiques pour l'extraction liquide-liquide. Autre. Université Montpellier, 2021. Français. NNT : 2021MONTTS136 . tel-03772856

HAL Id: tel-03772856

<https://theses.hal.science/tel-03772856v1>

Submitted on 8 Sep 2022

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 Génie des Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Département des Mines et du Recyclage du Combustible
Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Identification des contributions énergétiques pour l'extraction liquide-liquide

Présentée par Mathilde Coquil
Le 06 décembre 2021

Sous la direction de Marie-Christine CHARBONNEL
et Jean-François DUFRECHE

Devant le jury composé de

Thomas ZEMB, Professeur des universités, CEA de Marcoule

Jean-Marc SIMON, Maître de conférences, Université de Bourgogne

Valérie VALLET, Directrice de recherche, Université de Lille

Marie-Christine CHARBONNEL, Directrice de recherche, CEA de Marcoule

Jean-François DUFRECHE, Professeur des universités, ICSM, Université de Montpellier

Véronique HUBSCHER, Professeur des universités, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, Strasbourg

Benjamin ROTENBERG, Directeur de recherche, Laboratoire PHENIX, UMR 8234

Président du jury

Membre du jury

Membre du jury

Directrice de Thèse

Directeur de Thèse

Rapporteur

Rapporteur



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Université de Montpellier
Sciences Chimiques Balard
École Doctorale 459



Thèse préparée au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)
CEA/DES/ISEC/SPTC/LILA
&
Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique (ICSM)
CEA, CNRS, Univ. Montpellier et ENSCM, UMR5257

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Montpellier
Spécialité : Chimie Séparative, Matériaux et Génie des Procédés

Identification des contributions énergétiques pour l'extraction liquide-liquide

Présentée par

Mathilde COQUIL

Le 6 décembre 2021 devant un jury composé de

Thomas Zemb	Professeur des universités	Président du jury
Jean-Marc Simon	Maître de Conférences	Membre du jury
Valérie Vallet	Directrice de Recherche CNRS	Membre du jury
Marie-Christine Charbonnel	Directrice de Recherche CEA	Directrice de thèse
Jean-François Dufrêche	Professeur des universités	Directeur de thèse
Véronique Hubscher	Professeur des universités	Rapporteur
Benjamin Rotenberg	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur

Table des matières

1	Introduction générale	3
1.1	Retraitement du cycle du combustible	6
1.2	Organisation de la thèse	12
2	Extraction liquide-liquide et thermodynamique	15
2.1	Extraction liquide-liquide	15
2.1.1	Grandeurs liées à l'extraction	16
2.1.2	Détermination de la chaleur d'extraction	19
	Détermination de l'enthalpie libre $\Delta_{\text{ext}}G$	20
	Détermination de l'enthalpie $\Delta_{\text{ext}}H$	20
2.2	Activité et potentiel chimique des solutions	21
2.2.1	Cas de la solution idéale diluée	21
2.2.2	Cas de la solution réelle neutre	27
2.2.3	Cas de la solution réelle de solutés chargés	28
2.3	Enthalpies de dilution et de solution	30
2.3.1	Expression des enthalpies de dilution et de solution	30
2.3.2	Représentation empirique algébrique des enthalpie de dilution et de solution	33
2.3.3	Enthalpie d'hydratation	35

2.3.4	Energie Lattice $\Delta_{LE}H$	35
2.3.5	Lien entre les énergies	36
	Enthalpies de complexation	37
2.4	Dynamique moléculaire	38
2.4.1	Description du champ de force	39
	i) Interactions intramoléculaires	40
	ii) Interactions intermoléculaires	41
3	Etude des mélanges binaires (monoamides+n-alcanes)	45
3.1	Introduction	45
3.2	Théorie	48
3.2.1	Expression de l'enthalpie de dilution	48
3.2.2	Traitement des données	50
	Enthalpie de dilution connue	52
	Enthalpie molaire connue	52
3.3	Matériels et méthodes	52
3.3.1	Produits chimiques	52
3.3.2	Expériences de microcalorimétrie	53
3.3.3	Simulations de dynamique moléculaire	54
	Méthode de simulations	54
	Analyse des données	56
3.4	Résultats et discussion	57
3.4.1	Enthalpie de dilution, enthalpie d'excès et enthalpie du mélange	57
	Mélange (<i>n</i> -dodecane+DEHiBA)	58
	Mélange (<i>n</i> -dodecane+DEHBA)	62
	Mélange (<i>n</i> -heptane+DEHiBA)	64
3.4.2	Coordination autour des molécules extractantes	66
3.4.3	Décomposition des contributions	67
3.5	Conclusion	72

4	Etude de la phase aqueuse à différentes concentrations en nitrate d'uranyle	75
4.1	Introduction	75
4.2	Théorie	77
4.2.1	Expression de l'enthalpie du mélange	77
4.2.2	Expression de l'enthalpie de dilution en phase aqueuse	78
	Cas des mélanges binaires	78
	Cas des mélanges ternaires	78
4.2.3	Enthalpie molaire partielle du soluté	79
4.2.4	Estimation de l'enthalpie molaire partielle du solvant dans le mélange ternaire à partir des enthalpies molaires partielles du mélange binaire	79
4.2.5	Capacité calorifique	80
4.2.6	Propriétés structurales	81
4.2.7	Diffusion des ions	81
4.3	Matériels et Méthodes	83
4.3.1	Expériences de microcalorimétrie	83
4.3.2	Simulations de dynamique moléculaire	85
4.4	Résultats et discussion	85
4.4.1	Ions à dilution infinie	85
	Enthalpie molaire partielle des ions	85
	Coefficient de diffusion à dilution infinie	86
4.4.2	Etude des mélanges de la dilution infinie à la solution concentrée	88
	Binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)	88
	Binaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$)	101
	Ternaire ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$)	111
4.5	Conclusion	125
5	Etude de la phase organique chargée en nitrate d'uranyle et de l'extraction	127
5.1	Introduction	127
5.2	Choix du système chimique	128

5.2.1	Phase organique	128
5.2.2	Phase aqueuse	128
5.3	Théorie	128
5.3.1	Calcul de l'enthalpie d'extraction par la méthode expérimentale de Van't Hoff	128
	Modèle de transfert	130
	Modèle de complexation	131
5.3.2	Calcul de l'enthalpie d'extraction par dynamique moléculaire	132
	Méthodologie de calcul de l'enthalpie molaire	132
	Expression de l'enthalpie molaire	134
5.3.3	Expression de l'enthalpie d'extraction	135
5.4	Matériels et méthodes	136
5.4.1	Produits chimiques	136
5.4.2	Expériences de Van't Hoff	136
5.4.3	Simulations de dynamique moléculaire	136
5.5	Résultats et discussion	137
5.5.1	Étude structurale de l'uranyle en phase organique	137
5.5.2	Estimation de l'enthalpie d'extraction par la méthode de Van't Hoff	142
5.5.3	Estimation de l'enthalpie d'extraction par Dynamique moléculaire	145
	Détermination de l'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle	145
5.6	Conclusion	148
A Annexe A - Données supplémentaires sur l'étude des mélanges binaires en phase organique		157
B Annexe B - Données brutes obtenues par microcalorimétrie et données d'entrées pour les simulations de dynamique moléculaire		163

Remerciements

Cette thèse est l'aboutissement de quatre années de travail au sein du Laboratoire Interactions Ligands Actinides et du Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et de Chimie Théorique à Marcoule, sous la direction conjointe de Marie-Christine Charbonnel et de Jean-François Dufrêche. Je vous serais, à jamais reconnaissante, de l'opportunité d'avoir pu travailler avec vous et de la confiance que vous m'avez accordée durant toutes ces années. Jean-François, j'ai appris énormément avec toi, tant scientifiquement qu'humainement, merci pour les nombreuses heures de partage autour de la physico-chimie et de la thermodynamique. Marie-Christine, j'ai découvert grâce à toi, la microcalorimétrie isotherme de titration, ce fut un plaisir de pouvoir partager avec toi ton savoir-faire expérimental et tes connaissances sur le recyclage du combustible nucléaire usé, acquis tout au long de ta carrière. Merci à vous deux, de m'avoir confié ce sujet de thèse à la fois expérimental et de simulation. Merci également à Magali Duvail et à Nathalie Boubals pour leur encadrement d'une part pour la partie simulation et d'autre part pour la partie expérimentale.

Je remercie sincèrement Véronique Hubsher et Benjamin Rotenberg de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs pour ce travail de thèse. Merci également au président du jury Thomas Zemb d'avoir accepté de diriger ce jury ainsi qu'à Jean-Marc Simon et Valérie Vallet. L'ensemble de vos remarques m'aura permis d'améliorer ce manuscrit.

Je souhaite également remercier Stéphane Pellet-Rostaing, en qualité de directeur de l'ICSM, pour

la place qui m'a été faite dans les bureaux du LMCT, mais aussi mes collègues du LMCT, du LILA et d'autres laboratoires : Pierre-Henri Brau, Bertrand Siboulet, Magali Duvail, Philippe Guilbaud, Laurence Berthon, Claude Berthon, Eleonor Acher, Thomas Dumas, Lolita Hilaire, Marin Vatin, Simon Stemplinger, Kunyu Wang, Thomas Colle, Félicité Amoudji, Thomas Dirks et Amauri Paquet, Sophie Achigar, Abdelmonaim El Failali et Ludovic Jami, Mouad Essani, Sophie, Nathalie et tous les personnels permanents et non permanents que j'ai pu croiser tout au long de ma thèse. Mention spéciale à Monaim et Ludovic, pour les supers moments passés avec vous lors de vos passages à Marcoule et évidemment à Mouad, j'accorde une mention ultra-spéciale puisque c'est grâce à lui que j'ai rencontré la personne la plus merveilleuse qui soit Christelle, j'ai apprécié tous les moments passés avec vous deux et j'espère que notre amitié perdura.

Ensuite, je me dois de remercier mes amis. Dania, plus qu'une amie, tu es une soeur, un modèle, aussi maman jeune tout en étant étudiante en pharmacie. Rachele, merci pour toutes ces heures à me conseiller, tu as été un soutien considérable. Said, pour toutes ces discussions passionnantes et les anniversaires. Chems, pour m'avoir énormément appris, pour ton savoir et les discussions passionnantes. Sabrina, pour toutes ces années à Bagnols lors desquelles tu m'as soutenu. Je ne saurais vous remercier assez, vous m'avez rendue meilleure et été d'un soutien inconditionnel.

Enfin, je me dois d'adresser une mention spéciale à ma famille sans qui ces nombreuses années d'études n'auraient pas été possibles. À mes parents qui n'ont cessé de m'encourager et notamment à mon père qui a su développé mon esprit scientifique, cultivé ma curiosité et mon esprit critique. Pour moi, tu restes le meilleur enseignant. Merci de vous être occupé de Leila durant les confinements et aux vacances scolaires. Enfin, mille mercis à ma fille Leila, merci d'avoir été là, merci pour ton sourire et ta joie de vivre. Tu m'as toi aussi beaucoup appris. Que mon travail et ma persévérance soient pour toi source d'inspiration.

Chapitre 1

Introduction générale

En France, la production d'électricité s'est stabilisée au cours des dix dernières années autour de 550 TWh (549 TWh en 2018) mais la répartition entre les différents moyens de production a évolué. La part des énergies nucléaire et thermique fossile (charbon, fioul) a significativement diminué, passant respectivement de 76% à 71% pour l'énergie nucléaire et de 9% à 7% pour l'énergie thermique fossile entre les années 2008 et 2018. En revanche, l'énergie hydraulique a assuré une production constante et les autres énergies renouvelables (éolien, solaire et biomasse) ont vu leur production augmenter. [96], [95].

Dès la fin de la seconde guerre mondiale, la France voit dans le nucléaire un moyen d'assurer le développement de son armement. La fission de l'uranium dégage une grande quantité d'énergie et il est possible de produire du plutonium et d'autres actinides en plus faible quantité (américium, curium et neptunium) ainsi que des produits de fission.

C'est dans ce contexte que le CEA est créé le 18 octobre 1945 afin de développer les applications de la filière nucléaire. Dès 1956, à Marcoule, le premier réacteur UNGG (Uranium Naturel Graphite-Gaz) G1 est mis en service. Les années suivantes, les réacteurs G2 (1958) et G3 (1959) sont installés et permettent pour la première fois de produire de l'électricité.

Le retraitement du combustible irradié dans ce type de réacteur a permis la production du plutonium et le développement de savoir-faire aujourd'hui utilisés dans la filière nucléaire civile. Les réacteurs nucléaires permettant de produire de l'électricité actuellement en France sont des réacteurs à eau pressurisée (REP) fonctionnant à l'uranium enrichi. Après un séjour de 3 ans dans le réacteur, le combustible contient de la matière fissile encore valorisable (1% de plutonium et 95% d'uranium), des actinides mineurs (4%) et des produits de fission.

Le développement du procédé PUREX (Plutonium uranium reduction extraction) permettant le recyclage du combustible UOX irradié (réalisé au sein de l'usine de la Hague) a permis la mise en place d'un cycle où l'uranium et le plutonium sont séparés, permettant ainsi la fabrication du combustible MOX à l'usine MELOX de Marcoule. Le combustible est dissous dans de l'acide nitrique, puis l'uranium et le plutonium sont extraits sélectivement de la phase aqueuse par du TBP (Tributylphosphate) dans une coupe pétrolière (Kérozène, Tétrapropylènehydrogéné (TPH) dans les usines françaises...). La partition U/Pu se fait par plusieurs étapes d'oxydo-réduction.

Depuis que le procédé PUREX a été mis au point, de nombreuses tentatives ont été entreprises pour remplacer le TBP par différents extractants, notamment pour éviter les étapes d'oxydo-réduction qui permettent actuellement de réaliser la séparation de l'uranium et du plutonium (partition U/Pu) ou pour limiter les déchets en ayant recours à des extractants incinérables.

L'intérêt des N,N-dialkylamides $R'R''NCOR$ (voir **figure 1.1**) en tant qu'extractant a été mis en évidence dès les années 1960 [86]. Compte tenu de leurs avantages par rapport au TBP, ils ont notamment été proposés pour extraire sélectivement l'uranium lors de la première étape du procédé GANEX

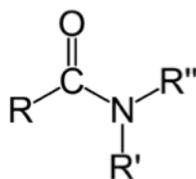


FIGURE 1.1 – Forme développée des N,N-dialkylamides

(Grouped Actinide Extraction), la seconde étape étant de réaliser une extraction groupée des autres actinides. La molécule retenue devra avoir une grande affinité pour l'uranium et une faible affinité pour les autres actinides. La sélectivité étant liée à la structure de la molécule et à l'acidité du milieu, plusieurs molécules avec des fonctions (R , R' , R'') différentes ont été étudiées. La molécule présentant la sélectivité la plus importante vis-à-vis de l'uranium par rapport au plutonium est le N,N-di-(2-ethylhexyl)isobutyramide (DEH*i*BA) [71].

La compréhension de la sélectivité U/Pu au sein de la famille des monoamides reste une priorité en vue du choix de la molécule extractante pour la première étape du procédé GANEX. Pour expliciter les variations de sélectivité, les grandeurs thermodynamiques d'extraction ($\Delta_{\text{ext}}G$, $\Delta_{\text{ext}}H$ et $\Delta_{\text{ext}}S$) sont intéressantes mais complexes puisqu'elles résultent d'une somme de contributions qu'il faudra étudier afin de déterminer l'origine de la sélectivité : changement de solvation du cation et des nitrates, complexation des cations avec les monoamides et changement de solvation en phase organique. Pour cela, une approche conjointe par calorimétrie et modélisation moléculaire a été initiée en se focalisant sur les enthalpies.

Dans le but de comprendre l'origine de la sélectivité exprimée sous forme thermodynamique par une somme de contributions, il est nécessaire de développer une méthodologie couplant les études expérimentales (microcalorimétrie isotherme de titration et Van't Hoff) et les simulations de dynamique moléculaire, déjà employées au DMRC (Département de Recherche sur les Procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible) et à l'ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule). L'objectif final de la thèse est le développement d'une approche conjointe permettant de comparer les enthalpies de réaction obtenues par expériences et par simulations de dynamique moléculaire afin de valider les méthodologies expérimentales et théoriques sur ces systèmes chimiques complexes.

Les déterminations expérimentales et les simulations sont délicates, d'une part à cause des contraintes expérimentales (nombre important d'expériences pour avoir les données dans une large gamme de concentration, volatilité du diluant) et d'autre part des contraintes de simulations (temps de calcul). Les systèmes organiques et aqueux ont été décomposés en étudiant d'abord les mélanges non chargés en ions uranyle. L'étude du mélange binaire (*n*-dodécane + DEHiBA), système extractant de référence, a pu être menée de manière complète et a permis de valider la méthodologie en comparant les enthalpies de dilution. Pour d'autres mélanges binaires organiques (*n*-dodécane+DEHBA) et (*n*-heptane+DEHiBA) l'étude fut plus succincte en raison du manque de données expérimentales. Pour les mélanges aqueux binaires ($\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$) et ternaires ($\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3$), les données expérimentales de dilution ont pu être confrontées aux simulations de dynamique moléculaire. Par contre pour les mélanges aqueux binaires ($\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) et les mélanges quaternaires organiques (*n* - dodécane + DEHiBA + $\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) les résultats de simulation n'ont pas été confrontés à des résultats expérimentaux.

1.1. Retraitement du cycle du combustible

En France, le combustible usagé est retraité au sein de l'usine de la Hague par le procédé PUREX. Il doit être traité afin d'en extraire l'uranium et le plutonium. Le combustible est préalablement broyé avant d'être dissous dans de l'acide nitrique. La solution obtenue contient de l'uranium, du plutonium, des produits de fission et des actinides en plus faible quantité tels que l'américum, le curium et le nepturium. De cette solution l'uranium et le plutonium sont extraits séparément pour permettre la fabrication du combustible MOX. Dans le procédé actuel, le TBP est utilisé et permet d'extraire l'uranium (VI) et le plutonium (IV).

Afin de développer de nouveaux procédés de séparation par extraction liquide-liquide, la compréhension de la sélectivité des N,N-dialkylamides pour un cation donné reste une priorité. Cette sélectivité exprimée sous forme thermodynamique résulte d'une somme de contributions dont l'importance

relative doit être évaluée.

Depuis plusieurs années, des approches moléculaires (au DMRC) et mésoscopiques (à l'ICSM) ont permis de mieux identifier et décrire les différents phénomènes à considérer. Une première approche de la thèse consistera à comparer les enthalpies de réaction obtenues par microcalorimétrie isotherme de titration (ou par la méthode de Van't Hoff) et par modélisation moléculaire afin de valider les méthodologies expérimentales et théoriques sur ces systèmes chimiques complexes. Ces études seront complétées par des études de spéciation en phase aqueuse et organique afin de décrire précisément les systèmes chimiques.

L'énergie nucléaire est un moyen durable de produire une énergie bas carbone [29]. Afin d'optimiser, d'économiser les ressources et de limiter le volume et la durée de vie des déchets, de nombreux procédés de séparation pour le retraitement du combustible nucléaire usé ont été mis en oeuvre et ont permis d'instaurer un cycle fermé du combustible. A cette fin, de nombreuses étapes de séparation sont mises en oeuvre dans les procédés du cycle, très souvent avec, comme dans le procédé PUREX, une étape d'extraction par solvant. Les éléments contenus dans le combustible nucléaire irradié couvrent l'ensemble du tableau périodique : actinides, lanthanides, précipités métalliques (métalloïdes, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition et métaux pauvres), gaz et produits de fission volatils (gaz nobles, halogènes, etc...) [11].

Afin de développer de nouveaux systèmes d'extraction pour les actinides et les lanthanides, de nombreuses méthodes théoriques, telles que la dynamique moléculaire [59, 16, 75, 76, 21, 77, 80] et la DFT [59, 50, 2, 3, 100, 104, 72, 22], ont été couplées à des études expérimentales (techniques de diffusion des rayons X : *Small Angle X-Ray Scattering* SAXS [66, 75, 76], *Small Angle Neutron Scattering* SANS [72], *Small Wide-angle X-ray scattering* SWAXS [68, 77, 80], *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* EXAFS [75, 2, 76, 100, 104, 3, 72, 22], *Electrospray Ionization Mass Spectrometry* ESI-MS [16, 50, 80, 72, 22], UV-visible [59, 2, 80], NMR [59, 76], IR [80, 72], *Vapor pressure osmometry* VPO [80], *Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence* TRLIF [16]) dans les dernières décennies

pour donner une description des systèmes aqueux et organiques, de l'échelle atomique à l'échelle mésoscopique. Certaines de ces études s'intéressent à la microcalorimétrie isotherme de titration (ITC) ou à la méthode de Van't Hoff pour déterminer les grandeurs thermodynamiques d'extraction et de complexation de l'U(VI) [80] et à la fois la potentiométries [22] et à l'UV-visible [59] pour déterminer les constantes de stabilité des complexes ($\log \beta$). D'autres études, strictement expérimentales, ont permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques d'extraction des cations Am(III), Cm(III) et Eu(III) en évaluant les coefficients de distribution (DM) à différentes températures et en appliquant l'équation de Van't Hoff [23]. On a aussi obtenu les grandeurs de complexation de U(IV) dans la phase aqueuse : i) avec les nitrates par UV-Visible et la microcalorimétrie [78] et ii) avec les ligands IDA et ODA par potentiométrie et ITC et leurs propriétés structurales par EXAFS et RMN [47]. Malgré des études récentes couplant des études théoriques et thermodynamiques dans le domaine de la chimie du recyclage, ces études théoriques ne proposent pas de comparer l'énergie obtenue directement par les mesures ITC avec celle obtenue par les calculs de dynamique moléculaire pour l'extraction liquide-liquide. La comparaison de ces grandeurs thermodynamiques est donc au centre de nos préoccupations pour le développement des procédés et l'amélioration des connaissances.

Actuellement, le procédé industriel d'extraction liquide-liquide PUREX permet la séparation sélective de l'uranium (VI) et du plutonium dissous dans l'acide nitrique par le TBP dilué dans le kérosène [67]. Les N,N-dialkylamides (monoamides) ont été proposés dès le début des années 1960 comme extractants potentiels de ces actinides pour remplacer le TBP [86, 19, 71, 74, 2, 80, 70, 43, 103, 87, 65] et sont actuellement étudiés dans le cadre du développement du procédé GANEX, consistant en une séparation groupée des éléments transuraniens [55]. Leur capacité à extraire l'américium hexavalent a également été démontrée [61]. Leur utilisation pourrait permettre de réduire les déchets et d'éviter les étapes d'oxydoréduction utilisées pour séparer l'uranium du plutonium. La structure moléculaire de ces extractants et l'acidité du milieu influencent la sélectivité U(VI)/Pu(IV) [74].

Afin d'expliquer les variations de sélectivité, la comparaison des grandeurs thermodynamiques d'extraction des cations U(VI) et Pu(IV) est intéressante. Il s'agit d'une somme de différentes contributions

et $\Delta_{\text{ext}}H$ est obtenue à partir de la microcalorimétrie après correction des données brutes par les effets thermiques prenant en compte la dilution des cations et les interactions solvant-extractant [58, 81]. La spécificité de l'étude de l'extraction par ITC est l'ajout successif de petits volumes de solvant (diluant + molécule extractante) au système biphasique, ce qui conduit d'une part à un phénomène de mélange induisant une dilution de la phase organique et d'autre part à un phénomène d'extraction du nitrate d'uranyle de la phase aqueuse vers la phase organique induisant la formation d'un complexe dans la phase organique avec la molécule extractante. Ce phénomène d'extraction induit, respectivement, une diminution et une augmentation de la concentration en uranyle, dans la phase aqueuse et la phase organique, permettant d'identifier, de part et d'autre de l'interface liquide-liquide, l'évolution de la chaleur de solvation du nitrate d'uranyle.

De nombreuses études expérimentales et de simulations de dynamique moléculaire, visant à déterminer les propriétés des systèmes d'extraction contenant du TBP [97, 49, 85, 106, 107] ont été réalisées au cours des dernières décennies et ont permis de comprendre et de prédire la thermodynamique, les propriétés physico-chimiques et structurales des phases aqueuses et organiques en fonction de la concentration en électrolyte, de la température et de l'acidité du milieu. A l'échelle du procédé, des outils de simulation pour l'extraction ont été créés tels que le code PAREX [8] pour faciliter le démarrage des installations de production et la conception de nouveaux procédés.

Jusqu'à présent, l'étude de l'extraction a été principalement réalisée par des expériences et des simulations complémentaires, mais ce travail est d'autant plus difficile que la modélisation moléculaire nécessite des champs de force précis et robustes pour être mise en œuvre avec succès. Cependant, les grandeurs thermodynamiques et structurales ne reflètent qu'indirectement ces interactions, en raison des effets entropiques qui sont toujours importants dans ces systèmes agrégés. La vérification du modèle moléculaire se fait donc toujours a posteriori. Néanmoins, nous pensons qu'il existe une quantité expérimentale qui reflète plus directement les interactions : c'est l'enthalpie H (ou l'énergie interne E qui est pratiquement équivalente pour les phases condensées). Les H (ou E) ne sont en effet que des moyennes statistiques des énergies d'interaction.

Cette quantité peut être mesurée par des expériences de calorimétrie (comme l’ITC) et des comparaisons directes peuvent alors être réalisées. *C’est un tel travail que nous nous proposons de présenter dans le cas de mélanges entre (N,N-dialkylamides+n-alcanes).* Ce travail est d’autant plus important que la comparaison est ici directe puisque l’enthalpie peut être calculée directement dans une seule simulation moléculaire contrairement à l’entropie ou à l’énergie de Gibbs qui nécessitent plusieurs simulations et un processus d’intégration thermodynamique pour être évaluées correctement.

L’extraction liquide-liquide des actinides est une succession de mécanismes qui se déroulent dans la phase aqueuse, à l’interface et dans la phase organique. L’un des mécanisme proposé est le suivant : les ions sont déshydratés ($\Delta_{\text{deshyd}}H$) puis le cation et son contre-ion sont transférés de la phase aqueuse à la phase organique, ce qui correspond à un changement de solvation ($\Delta_{\text{tr}}H$) et sont finalement complexés dans la phase organique avec l’extractant ($\Delta_{\text{compl}}H$). Le phénomène de transfert et de changement de solvation a été relativement bien étudié dans la littérature pour de nombreux électrolytes et correspond à la différence entre les enthalpies d’hydratation, mais comme les énergies lattice - permettant de quantifier les forces entre les ions dans un solide ionique - sont identiques, de part et d’autre de l’interface, cela revient à examiner la différence entre les enthalpies de dissolution [73]. L’enthalpie de solvation d’un ion est la succession de deux mécanismes, le premier correspond à l’interaction soluté-solvant (ligation) et le second à la dispersion due à la réorganisation du solvant autour des molécules de soluté dans la première sphère de solvation [109]. Il est possible de suivre la variation de l’enthalpie de dissolution du nitrate d’uranyle en considérant séparément les différentes phases, aqueuse et organique, de compositions différentes.

Ce travail est d’autant plus important que l’étude par des modèles moléculaires et mésoscopiques des espèces en solution met en évidence des structures complexes [42, 28, 77, 84, 18] semblables à des micelles inverses ou à des microémulsions [39] qui montrent que tout ne se passe pas dans la première sphère de solvation de l’ion métallique. Un traitement théorique [24, 110, 25, 27, 91, 89, 37, 90] permet de comprendre que l’enthalpie libre de transfert additionne et combine différents effets

liés à cette agrégation : entropie des chaînes, énergie libre des parties polaires, de la solvation et de l'agrégation de l'extractant, etc.). Ceux-ci sont très sensibles à l'entropie ce qui rend délicate leur modélisation moléculaire et la variété des espèces possiblement présente est importante. En revanche on peut espérer que l'enthalpie, qui est principalement un effet à courte portée entre voisins, soit moins sensibles à ces phénomènes collectifs à plus longue distance et que la simulation moléculaire soit mieux à même de les prendre en compte.

Pour l'ion uranyle, plusieurs études ont permis d'évaluer les propriétés d'hydratation de l'ion en solution aqueuse et son organisation en phase organique avec des ligands. Les propriétés structurales peuvent être déterminées par l'étude des fonctions de distribution radiale $g(r)$. Dans la phase aqueuse, il a été montré que le cation était entouré de deux atomes d'oxygène à une distance d'équilibre U-O_U comprise entre 1,75 Å et 1,78 Å et entouré par cinq molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation dans un plan équatorial à une distance U-O_W comprise entre 2,41 Å et 2,44 Å [104, 26, 53, 44]. Dans la phase organique, l'organisation avec différents monoamides (N,N-di(2-ethylhexyl)*isobutyramide* (DEHiBA), N,N-di(2-ethylhexyl)*n*-butyramide (DEHBA), N,N-di(2-ethylhexyl)dimethylbutyramide (DEHDMBA)) par cristallographie [3] et à différentes concentrations de DEHiBA (0,5 mol/L et 1,5 mol/L) [80] a été étudiée. Un nouveau champ de force polarisable a récemment été développé, permettant de reproduire les propriétés structurales expérimentales de l'ion en phase aqueuse et organique [26]. Il semble essentiel de compléter ces études structurales par des études thermodynamiques. Pour ce faire, plusieurs possibilités avec des objectifs différents, peuvent être utilisées pour calculer l'enthalpie du mélange multicomposants à différentes concentrations et en déduire l'enthalpie de dissolution ou, comme l'a fait Grossfield *et al.* pour l'ion chlorure, calculer l'enthalpie d'hydratation pour des clusters contenant de une à six molécules d'eau avec un seul ion [41].

L'extraction du nitrate d'uranyle à partir d'un milieu LiNO₃ par la molécule d'extraction DEHiBA diluée dans du *n*- est particulièrement intéressante, car il s'agit d'une molécule sélectionnée pour extraire l'uranium (VI) lors de la première étape du procédé GANEX [55]. Le complexe ainsi formé est principalement $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{DEHiBA}_2}$. Le milieu LiNO₃ permet, dans un premier temps, de s'affranchir de l'extraction de l'acide nitrique qui peut induire la formation de différents complexes,

comme par exemple les complexes trinitrato contenant des ligands protonés dans la sphère externe de coordination du cation [7, 2]. Pour déterminer expérimentalement l'enthalpie de dissolution du nitrate d'uranyle, il faut ajouter le sel sous forme cristalline, non hexahydratée, à une solution de LiNO_3 3M et mesurer le changement d'enthalpie lors d'une succession d'ajouts de sel. Dans la phase organique, le nitrate d'uranyle, étant présent sous forme complexée avec le DEHiHBA, l'expérience serait d'autant plus compliquée que le complexe serait déstabilisé. Compte tenu de ces difficultés expérimentales, il semble plus pratique de mettre en œuvre le processus inverse, la dilution. Nous avons donc choisi les enthalpies de dilution pour valider nos calculs de dynamique moléculaire. A partir de ces enthalpies, nous pourrions estimer les enthalpies de solution des différents solutés dans chaque phase et estimer l'énergie de changement de solvation. L'enthalpie de dilution ainsi que l'enthalpie de solution (dissolution) peuvent être liées à l'enthalpie d'excès. Des travaux antérieurs ont conduit à l'élaboration d'un modèle thermodynamique pour les mélanges sans électrolyte [94]. Ce que nous proposons est plus simple et peut être appliqué à tous les mélanges binaires, mais aussi aux mélanges multicomposants, et nous permettra de relier nos expériences d'extraction liquide-liquide et d'études séparées des phases aqueuse et organique par l'ITC à nos simulations de dynamique moléculaire.

1.2. Organisation de la thèse

Malgré son importance, la description de l'extraction liquide-liquide est rendue difficile car le lien entre les méthodes expérimentales et les simulations de dynamique moléculaire n'est pas direct en raison des nombreux phénomènes d'organisation qui peuvent se produire. Nous proposons une nouvelle méthodologie combinant des mesures microcalorimétriques et des simulations de dynamique moléculaire pour mieux décrire la nature et la force de ces interactions dans ces fluides complexes en étudiant successivement les mélanges binaires extractant-diluant (N,N-dialkylamides+n-alcane), les mélanges binaires/ternaires ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 + \text{Eau}$) et les mélanges quaternaires ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Eau} + \text{N, N - dialkylamides} + n\text{-dodécane}$).

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le Chapitre 2 regroupe l'ensemble des connaissances générales et des méthodes utilisées pour ce travail de thèse.

Le Chapitre 3 est un chapitre présentant l'approche conjointe des systèmes extractants (*n*-alcanes+monoamides) par dynamique moléculaire et par expériences de microcalorimétrie isotherme de titration. La méthodologie ainsi mise en oeuvre est le point clé de la thèse.

Le Chapitre 4 présente l'étude des mélanges aqueux binaires et ternaires à différentes concentrations en nitrate d'uranyle en en nitrate de lithium. La méthodologie développée dans le chapitre précédent est modifiée et permettra de comparer les enthalpies de dilution expérimentale et simulées et d'en déduire l'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle en phase aqueuse. Parallèlement à l'étude thermodynamique, une étude structurale sera menée sur les différents systèmes.

Le Chapitre 5 présente l'étude des mélanges organiques pour différentes concentrations en nitrate d'uranyle puis l'évaluation de l'enthalpie d'extraction. Comme pour la phase aqueuse, l'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle sera déterminée et l'étude structurale de la phase organique permettra de mettre en évidence la structure des complexes en phase organique. En effet, une première méthode permettra d'estimer l'enthalpie d'extraction en simulant les phases aqueuses et organiques et en calculant les enthalpies molaires partielles du nitrate d'uranyle et une seconde méthode considèrera le cas de la complexation du nitrate d'uranyle avec deux ligands. Ces enthalpies seront comparées aux enthalpies déterminées expérimentalement par la méthode de Van't Hoff.

Chapitre 2

Extraction liquide-liquide et thermodynamique

L'enthalpie est une grandeur thermodynamique particulièrement importante pour l'étude des réactions chimiques. L'enthalpie H représente l'énergie totale du système, c'est à dire l'énergie interne U à laquelle s'ajoute le terme de pression PV . Dans une première partie du chapitre, nous présenterons un rappel de thermodynamique macroscopique et statistique avec notamment les notions sur l'activité chimique, l'idéalité et la non-idéalité et nous expliquerons les différents mécanismes tels que la dilution, la dissolution, ou la complexation. Dans une deuxième partie du chapitre, nous présenterons les moyens expérimentaux disponibles et utilisés pour mesurer l'enthalpie, la dynamique moléculaire en partant des généralités jusqu'aux applications.

2.1. Extraction liquide-liquide

Le recyclage du combustible débutant par une dissolution de celui-ci dans de l'acide nitrique. Les éléments uranium et plutonium se retrouvent donc respectivement sous la forme de nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2^{2+}, (\text{NO}_3^-)_2$)_(aq) et de plutonium ($\text{Pu}^{4+}, (\text{NO}_3^-)_4$)_(aq). L'extraction liquide-liquide consiste à les transférer d'une phase liquide aqueuse vers une autre phase liquide organique contenant les molécules

extractantes. Après extraction, ils se retrouvent en phase organique sous la forme de complexes neutres avec des nitrates et des molécules extractantes. Le mode d'extraction avec les monoamides est la solvation. L'équilibre global d'extraction peut-être représenté par l'équation



la barre horizontale supérieure représentant les espèces solubilisées dans la partie organique. Comme le cation entraîne généralement des anions compensateurs et que cette extraction a lieu grâce à l'action complexante de l'extractant, on peut également représenter le phénomène par un bilan plus détaillé :



Différentes grandeurs associées à cet équilibre peuvent être déterminées et seront définies au prochain paragraphe : le coefficient de distribution D_M , la constante d'extraction K_{ext} , l'enthalpie libre d'extraction $\Delta_{\text{ext}}G$ et le facteur de séparation FS

2.1.1 Grandeurs liées à l'extraction

Coefficient de distribution D_M

Le coefficient de distribution permet de quantifier l'efficacité de l'extraction vis-à-vis du cation M. Il s'agit d'un rapport entre les concentrations après extraction dans la phase organique et la phase aqueuse

$$D_M = \frac{C_{M,\text{org}}}{C_{M,\text{aq}}} \quad (2.3)$$

Si la concentration du métal est faible, il correspond à la constante d'équilibre de la loi d'action de masse de la réaction globale d'extraction, mais sa valeur dépend du milieu dans lequel est plongé l'ion (concentration en acide, en extractant, etc.) et en pratique, il n'est ainsi pas constant.

Constante d'extraction K_{ext}

La constante d'équilibre relative à l'extraction par solvation décrite précédemment s'écrit sous la

forme [82]

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\overline{M(\text{NO}_3)_z\text{L}_n}]}{[\text{M}^{z+}][\text{NO}_3^-]^z[\overline{\text{L}_{\text{libre}}}]^n} \frac{\gamma_{\overline{M(\text{NO}_3)_z\text{L}_n}}}{\gamma_{\text{M}^{z+}}(\gamma_{\text{NO}_3^-})^z(\gamma_{\overline{\text{L}_{\text{libre}}}})^n} \quad (2.4)$$

Cette expression prend explicitement en compte la dépendance en fonction de la concentration en extractant et la valeur K_{ext} a ainsi plus de chances de pouvoir être considérée comme constante en pratique. Mais cela suppose que le nombre d'agrégation n est unique, ce qui n'est pas nécessairement le cas.

Enthalpie libre d'extraction $\Delta_{\text{ext}}G$

L'enthalpie libre d'extraction aussi appelée énergie de Gibbs d'extraction correspond à la variation d'enthalpie libre du système lors de l'extraction à température et pression constantes. Elle peut être reliée à l'enthalpie d'extraction $\Delta_{\text{ext}}H$ (J/mol) et à l'entropie $\Delta_{\text{ext}}S$ (J/mol/K) par

$$\Delta_{\text{ext}}G = \Delta_{\text{ext}}H - T\Delta_{\text{ext}}S = -RT \ln(K_{\text{ext}}) \quad (2.5)$$

Où $R = 8,314$ J/mol/K et T correspondent respectivement à la constante des gaz parfaits et à la température du système en Kelvin.

Facteur de séparation FS

La sélectivité peut être reliée aux grandeurs thermodynamiques par l'intermédiaire de l'enthalpie libre d'extraction $\Delta_{\text{ext}}G$. En considérant l'extraction conjointe de U et Pu, on peut écrire :

$$\Delta(\Delta_{\text{ext}}G)_{\text{U/Pu}} = (\Delta_{\text{ext}}G)_{\text{U}} - (\Delta_{\text{ext}}G)_{\text{Pu}} = -RT \ln \frac{K_{\text{ext}}^{\text{U}}}{K_{\text{ext}}^{\text{Pu}}} \quad (2.6)$$

$$\Delta(\Delta_{\text{ext}}G)_{\text{U/Pu}} = -RT \ln FS_{\text{U/Pu}} \quad (2.7)$$

Ainsi, le facteur de séparation peut être directement relié aux constantes d'extraction

$$FS_{\text{U/Pu}} = \frac{(K_{\text{ext}})^{\text{U}}}{(K_{\text{ext}})^{\text{Pu}}} \quad (2.8)$$

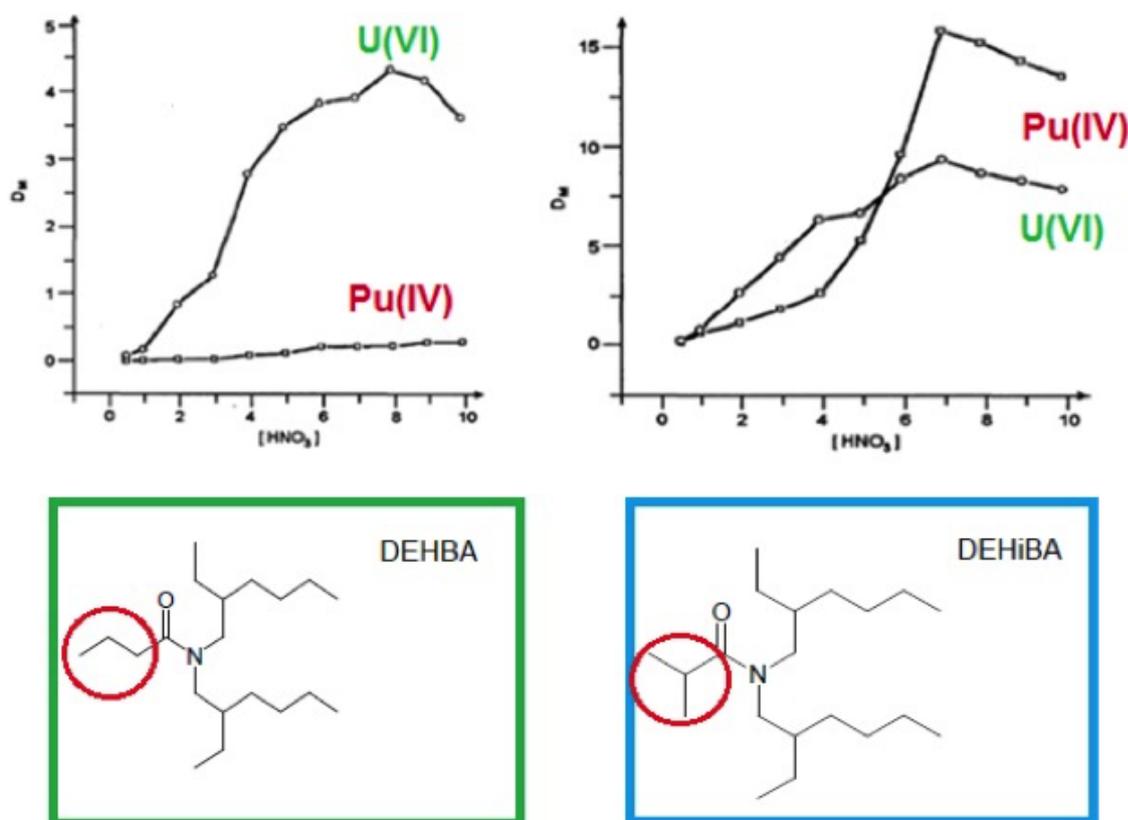


FIGURE 2.1 – Extraction de U/Pu par DEHiBA et DEHBA[71]

Le facteur de séparation permet de quantifier la sélectivité de la molécule extractante pour U vis à vis de Pu. En approximant la constante d'extraction par le coefficient de distribution (c'est à dire en négligeant tous les coefficients d'activité, les concentrations en nitrate en phase aqueuse et en extractant (L) libre en phase organique), le facteur de sélectivité est

$$FS_{U/Pu} \approx \frac{D_U}{D_{Pu}} \quad (2.9)$$

Le développement de nouveaux procédés d'extraction utilisant les N,N-dialkylamides nécessite de mettre en exergue les contributions énergétiques majeures à l'origine de la sélectivité d'un extractant pour un cation donné. En effet, lors d'études précédentes [71], l'extraction de U(VI) et Pu(IV) par les ligands DEHBA et DEHiBA a été étudiée à différentes acidités de la phase aqueuse et il apparaît une différence de sélectivité entre U(VI) et Pu(IV). La différence entre ces deux extractants est la ramification alkyle R comme il est possible de le voir sur la **figure 2.1**. Des études précédentes ([81, 80]) de microcalorimétrie isotherme de titration et de méthode de Van't Hoff ont permis d'obtenir

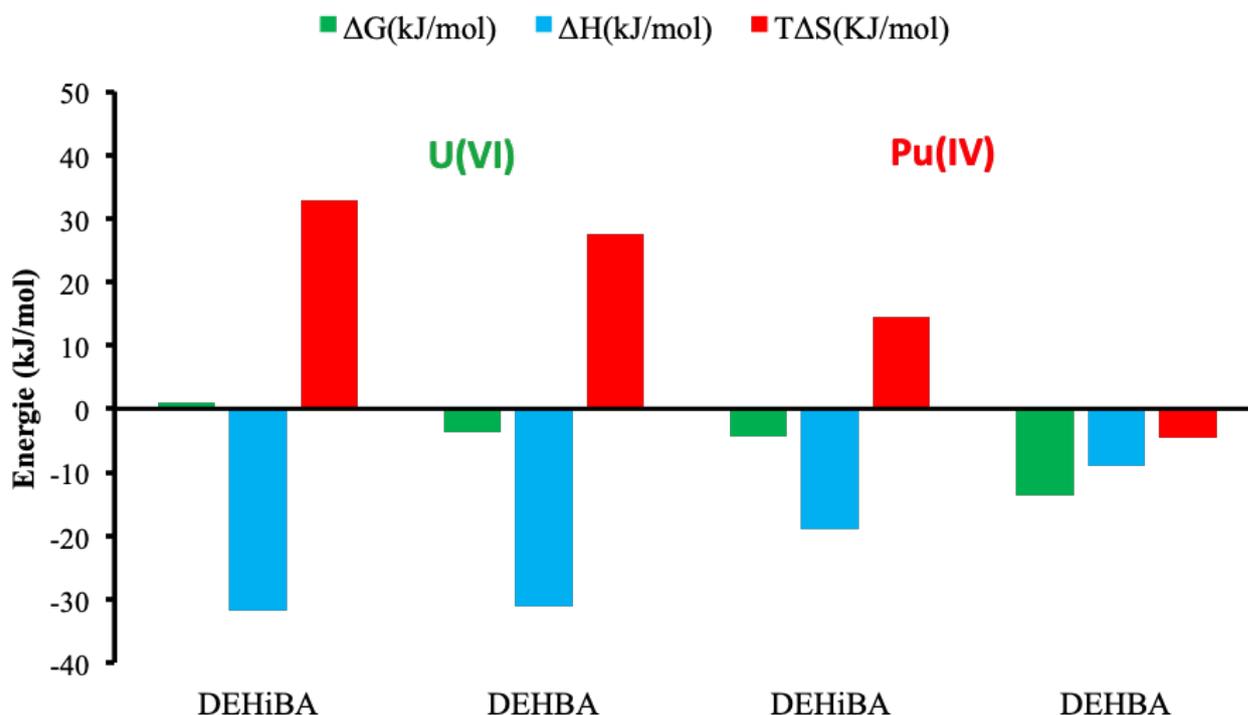


FIGURE 2.2 – Profils thermodynamiques d’extraction de U(VI) et Pu(IV) par DEHiBA et DEHBA à partir d’une phase aqueuse HNO_3 [17]

les profils thermodynamiques d’extraction de U et Pu d’une phase aqueuse HNO_3 3M. Cela a permis de mettre en évidence que les grandeurs thermodynamiques étaient très proches pour l’extraction de l’uranium quel que soit le monoamide avec une compensation enthalpie/entropie (figure 2.2) et ce malgré des coefficients de distribution différents (figure 2.1), ce qui n’est pas le cas pour le plutonium. La confrontation des coefficients de distribution et des profils thermodynamiques permet de déduire qu’il y a un effet de la structure du monoamide sur la sélectivité. Afin de comprendre l’origine thermodynamique de cette sélectivité, il faudra décrire le processus d’extraction plus précisément. Le prochain paragraphe expliquera comment déterminer les grandeurs thermodynamiques liées au processus d’extraction.

2.1.2 Détermination de la chaleur d’extraction

De nombreux auteurs ([71],[74]) ont estimé les grandeurs thermodynamiques $\Delta_{\text{ext}}G$, $\Delta_{\text{ext}}H$ et $\Delta_{\text{ext}}S$ à partir de la détermination expérimentale des coefficients de distribution. Cette approche est globale et ne permet pas de déterminer directement l’influence de la structure du N,N-dialkylamide sur la

sélectivité. Le processus d'extraction peut être décrit par un cycle thermodynamique qu'on pourrait représenter comme une suite d'étapes successives : un changement de solvation du cation actinide, un transfert de ce cation partiellement déshydraté et des ions nitrates en phase organique, une complexation avec le ligand L à l'interface phase aqueuse - phase organique. Pour chacune de ces étapes, il est possible d'associer une chaleur que l'on appellera par la suite contribution énergétique.

Détermination de l'enthalpie libre $\Delta_{\text{ext}}G$

L'enthalpie libre d'extraction peut être déterminée à partir de la constante d'extraction K_{ext} (**équation 2.4**) par la relation suivante

$$\Delta_{\text{ext}}G = -RT \ln(K_{\text{ext}}) \quad (2.10)$$

L'entropie est généralement estimée à partir de la l'**équation 2.5** connaissant $\Delta_{\text{ext}}G$ et de $\Delta_{\text{ext}}H$.

Détermination de l'enthalpie $\Delta_{\text{ext}}H$

L'enthalpie d'extraction peut être déterminée par calorimétrie ou par la méthode de Van't Hoff. La calorimétrie est une branche de la thermodynamique qui consiste à étudier les changements des variables d'état d'un corps afin de déduire le transfert de chaleur associé aux changements d'état pouvant résulter par exemple de réactions chimiques ou de transition de phase à température, pression et/ou volume constants. La technique de l'ITC (isothermal titration calorimetry) dont le principe de fonctionnement est décrit sur la **figure 2.3** a été promue dans le domaine biomoléculaire pour étudier les interactions moléculaires [51, 45, 92, 48, 52].

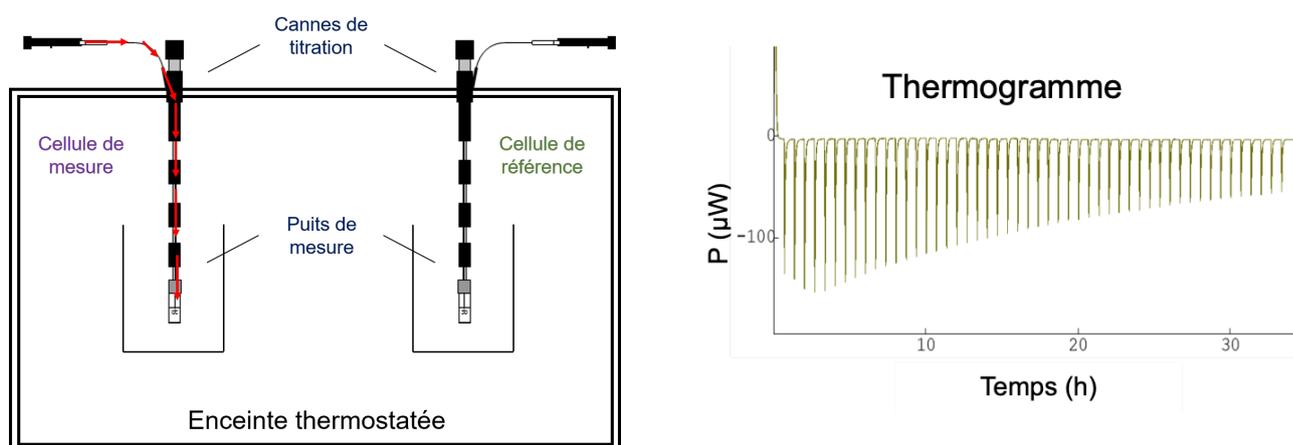


FIGURE 2.3 – Schéma de fonctionnement du calorimètre isotherme de titration (à gauche) et Exemple de Thermogramme obtenu lors de la dilution du DEHiBA pur par du n-dodécane (à droite)

Les expériences de microcalorimétrie permettent d’obtenir la chaleur mesurée $Q_{\text{mesurée}}$ de laquelle il faut soustraire les chaleurs annexes pour pouvoir accéder directement à la variation d’enthalpie $\Delta_{\text{ext}}H$. En effet, avec notre système chimique, la chaleur mesurée prend en compte les effets de dilution du nitrate d’uranyle en phase aqueuse, du ligand libre dans une phase organique chargée en uranium et de la chaleur de dilution des complexes formés en phase organique. L’enthalpie d’extraction se calcule donc par [81]

$$\Delta H = \frac{Q_{\text{mesurée}} - \sum Q_{\text{dil}}}{\Delta n_{\text{U}}} \quad (2.11)$$

où Δn_{U} représente la variation du nombre de moles d’uranium transférées en phase organique

2.2. Activité et potentiel chimique des solutions

2.2.1 Cas de la solution idéale diluée

Généralités Le potentiel chimique μ_s du solvant est

$$\mu_s = \mu_s^o + RT \ln a_s \quad (2.12)$$

L'activité du solvant d'une solution diluée correspond d'après la loi de Raoult à sa fraction molaire $a_s = x_s$. La relation de Gibbs-Duhem permet de déterminer l'expression de l'activité du soluté

$$VdP - SdT = n_s d\mu_s + nd\mu \quad (2.13)$$

A P et T constants on obtient

$$n_s d\mu_s + nd\mu = 0 \quad (2.14)$$

En écrivant la différentielle de 2.12 et en remplaçant l'activité du solvant par x_s , on obtient

$$d\mu_s = RT d \ln x_s = RT d \ln \frac{n_s}{n_s + n} \quad (2.15)$$

Si l'on considère ensuite que la composition varie en gardant le nombre de moles de solvant n_s constant et le nombre de moles de soluté n variable, on peut simplifier l'expression 2.15

$$d\mu_s = -RT d \ln(n_s + n) = \frac{-RT}{n_s + n} dn \quad (2.16)$$

En introduisant l'équation 2.16 dans l'équation 2.14 on obtient

$$\frac{-RT n_s}{n_s + n} dn + nd\mu = 0 \quad (2.17)$$

et on obtient après simplification

$$\frac{d\mu}{dn} = RT \frac{n_s}{n(n_s + n)} \quad (2.18)$$

L'intégration de cette équation se fait par une décomposition en éléments simples :

$$\frac{d\mu}{dn} = RT n_s \left(\frac{a}{n} + \frac{b}{n_s + n} \right) \quad (2.19)$$

On obtient :

$$\frac{d\mu}{dn} = RT n_s \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_s + n} \right) \quad (2.20)$$

$$\mu = \mu_s^o + RT \ln \frac{n}{n + n_s} \quad (2.21)$$

On peut alors écrire pour le soluté

$$\mu = \mu^o + RT \ln a \quad (2.22)$$

Dans ce cas, l'activité du soluté correspond à sa fraction molaire $a = x$. En pratique, on peut utiliser les trois conventions suivantes

Convention fraction molaire

$$\mu = \mu_x^o + RT \ln x \quad (2.23)$$

Convention concentration (molarité)

$$\mu = \mu_c^o + RT \ln \frac{c}{c^o} \quad (2.24)$$

Convention molalité

$$\mu = \mu_b^o + RT \ln \frac{b}{b^o} \quad (2.25)$$

Dans le cas des solutions diluées, les trois expressions précédentes donnent bien le même résultat, mais les activités et les potentiels chimiques standards sont différents. On peut faire le lien entre les différents potentiels de référence.

Lien entre μ_x^o et μ_c^o

$$c = \frac{n}{V} = \frac{nn_s}{n_s V} \quad (2.26)$$

$$c \simeq \frac{x\rho_s}{M_s} \quad (2.27)$$

où M_s est la masse molaire du solvant

$$\mu_x^o = \mu_c^o + RT \ln \frac{\rho_s}{M_s c^o} \quad (2.28)$$

Lien entre μ_c^o et μ_b^o

$$c = \frac{n}{V} = \frac{nn_s M_s}{n_s M_s V} = b \rho_s \quad (2.29)$$

$$\mu_c^o = \mu_b^o + RT \ln \frac{c^o}{\rho_s b^o} \quad (2.30)$$

Comme pour l'eau à 25°C, approximativement $\frac{c^o}{\rho_s b^o} = 1$, les échelles de molalité et de concentration coïncident pour les termes standards et $\mu_c^o = \mu_b^o$.

Lien entre μ_b^o et μ_x^o

$$c = \frac{n}{V} = \frac{nn_s}{n_s V} = x \frac{n_s}{V} = b \rho_s \quad (2.31)$$

$$\mu_c^o = \mu_b^o + RT \ln \frac{n_s}{\rho_s b^o V} \quad (2.32)$$

Bilan Dans le cas d'une solution diluée, l'activité du solvant est $a = x_s$ et celle du soluté peut être définie dans les trois échelles suivantes

- en convention fraction molaire : $a = x_s$
- en convention concentration (molarité) : $a = \frac{c}{c^o}$
- en convention molalité : $a = \frac{b}{b^o}$

Pression osmotique Le phénomène d'osmose peut être expliqué par l'expérience consistant à séparer deux solutions aqueuses par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable. Le compartiment de gauche est rempli d'un solvant pur s et celui de droite est rempli d'une solution contenant un soluté. La membrane ne laissant passer que le solvant, il y a un transfert du solvant du compartiment G vers le

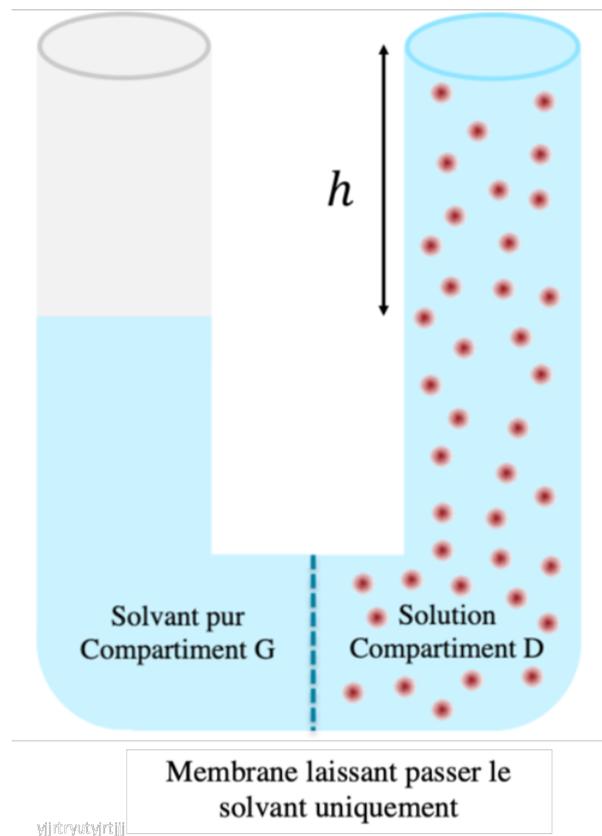


FIGURE 2.4 – Principe de fonctionnement de l’osmose

compartment D. La force motrice de ce phénomène est le gradient du potentiel chimique du solvant induit par les différences de concentration en solutés. Le solvant pur migre alors du milieu le moins concentré (en soluté) vers le milieu le plus concentré afin d’équilibrer le potentiel chimique du solvant. Ce phénomène appelé osmose induit une dilution du soluté en solution et est régi par la loi de Van’t Hoff. À l’équilibre, une différence de pression de part et d’autre de la membrane appelée pression osmotique apparaît

$$\Pi = \rho gh \quad (2.33)$$

Nous allons exprimer cette pression osmotique pour une solution idéale diluée. Pour ce faire, écrivons le potentiel chimique du solvant dans les deux compartiments.

$$\mu_s(x = 0, P) = \mu_s(x \neq 0, P + \Pi) \quad (2.34)$$

Dépendance de μ_s en fonction de la pression P

On considère la différentielle de l'enthalpie libre

$$dG = VdP - SdT + \sum_i^c \mu_i dn_i \quad (2.35)$$

Le potentiel chimique est lié à d'autres grandeurs molaires partielles. Le volume molaire partiel est :

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \quad (2.36)$$

On a alors

$$V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n} \quad (2.37)$$

On écrit le développement limité de l'équation 2.34 :

$$\mu_s(x \neq 0, P + \Pi) = \mu_s(P) + \Pi \frac{\partial \mu_s(P)}{\partial P} = \mu_s(P) + V_s \Pi \quad (2.38)$$

L'équilibre s'écrit

$$\mu_s^o = \mu_s^o + RT \ln x_s + V_s \Pi \quad (2.39)$$

et donc

$$\Pi = -\frac{RT \ln x_s}{V_s} = -\frac{RT \ln(1-x)}{V_s} = \frac{RTx}{V_s} \simeq \frac{RTn}{V} \quad (2.40)$$

Nous obtenons la loi de Van't Hoff similaire à la loi des gaz parfaits mais en ne considérant que la quantité de matière en soluté, permettant de déterminer la différence de pression entre les deux compartiments

$$\Pi V = RTn \quad (2.41)$$

2.2.2 Cas de la solution réelle neutre

Nous allons exprimer comment dans le cas des solutions concentrées activité du solvant et activité du soluté sont reliés. Le potentiel chimique du soluté est

$$\mu = \mu^o + RT \ln \frac{b}{b^o} \gamma \quad (2.42)$$

avec γ coefficient d'activité dans l'échelle des molalités.

Si la solution n'est pas diluée, on s'écarte de la solution idéale et la loi de Van't Hoff ne peut pas être appliquée. On quantifie les écarts à la loi limite de Raoult pour l'activité du solvant par une grandeur Φ appelée le coefficient osmotique et qui est par définition :

$$\Phi = -\frac{n_s \ln a_s}{n} \quad (2.43)$$

Ce coefficient est défini de telle sorte que $\Phi = 1$ pour une solution diluée. Le potentiel chimique du solvant est

$$\mu_s = \mu_s^o + RT \ln a_s \quad (2.44)$$

avec $a_s = x_s \gamma_s$ et $\gamma_s \neq 1$.

Dans le cas des solutions réelles, l'équilibre de part et d'autre de la membrane s'écrit

$$\mu_s^o = \mu_s^o + RT \ln a_s + V_s \Pi \quad (2.45)$$

$$V_s \Pi = -\frac{RT \ln x_s}{V_s} = \Phi \frac{nRT}{n_s} \quad (2.46)$$

On obtient alors

$$V \Pi = \Phi nRT \quad (2.47)$$

si l'on néglige la contribution du soluté sur le volume total de la solution.

Pour les solutions concentrées, on retiendra que le potentiel chimique du solvant s'écrit

$$\mu_s = \mu_s^o - \Phi \frac{nRT}{n_s} \quad (2.48)$$

$$\mu_s = \mu_s^o - \Phi b M_s RT \quad (2.49)$$

On caractérise les écarts à l'idéalité du solvant généralement par Φ plutôt que par γ_s .

Lien entre γ et Φ

A P et T constants, on peut écrire :

$$n_s d\mu_s + n d\mu = 0 \quad (2.50)$$

$$-n_s M_s RT d(b\Phi) + n RT d \ln(b\gamma) = 0 \quad (2.51)$$

et finalement

$$\frac{1}{b} \frac{d(b\Phi)}{db} = \frac{1}{b} + \frac{d \ln \gamma}{db} \quad (2.52)$$

$$\frac{d \ln \gamma}{db} = \frac{\Phi - 1}{b} + \frac{d\Phi}{db} \quad (2.53)$$

La mesure du coefficient osmotique donne ainsi également le coefficient d'activité du soluté γ .

$$\ln \gamma = \int_0^b \frac{\Phi - 1}{b} db + (\Phi - 1) \quad (2.54)$$

2.2.3 Cas de la solution réelle de solutés chargés

Activité du sel Considérons un cation de charge z_+e et un anion de charge z_-e . Les espèces ioniques sont issues de la dissociation des sels. La dissociation du sel AB s'écrit



ν_+ et ν_- sont les coefficients stoechiométriques de la réaction de dissociation et z^+ et z^- sont les nombres de charges élémentaires. Nous notons, respectivement, par $b_+ = \nu_+ b$ et $b_- = \nu_- b$ les molalités du cation et de l'anion. Dans le cas du nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, on a par exemple : $z^+ = 2$, $z^- = -1$, $\nu_+ = 1$ et $\nu_- = 2$. Pour chaque ion, on peut écrire le potentiel chimique :

$$\mu_+ = \mu_+^o + RT \ln \frac{b_+ \gamma_+}{b^o} \quad (2.56)$$

$$\mu_- = \mu_-^o + RT \ln \frac{b_- \gamma_-}{b^o} \quad (2.57)$$

La différentielle de G

$$dG = VdP - SdT + \mu_s dn_s + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- \quad (2.58)$$

peut s'écrire de la même forme que celle pour un soluté unique

$$dG = VdP - SdT + \mu_s dn_s + \mu dn \quad (2.59)$$

avec

$$\mu = \mu_{AB} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (2.60)$$

On remplace b_+ et b_- dans les équations 2.56 et 2.57 par b . L'équation 2.60 devient

$$\mu = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT \ln (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) + (\nu_+ \nu_-) RT \ln \left(\frac{b}{b^o} \right) + RT (\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-) \quad (2.61)$$

Bilan

$$\mu = \mu^o + \nu RT \ln \left(\frac{b \gamma}{b^o} \right) \quad (2.62)$$

Avec $\mu^o = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})$, $\gamma = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ et $\nu = \nu_+ + \nu_-$

Application de Gibbs-Duhem On généralise le potentiel chimique d'un solvant pour une solution neutre

$$\mu_s = \mu_s^o - bM_sRT\Phi \quad (2.63)$$

L'équation pour une solution réelle contenant un électrolyte composé d'un cation et d'un anion s'écrit

$$\mu_s = \mu_s^o - (b_+ + b_-)M_sRT\Phi \quad (2.64)$$

En utilisant la molécularité de l'électrolyte $\nu = \nu_+ + \nu_-$, on peut écrire

$$\mu_s = \mu_s^o - \nu bM_sRT\Phi \quad (2.65)$$

De 2.62 et 2.65, on voit qu'on ne fait que rajouter un ν devant le RT , ce terme correctif s'annule et comme pour les solutions réelles neutres on obtient la relation suivante :

$$\ln \gamma = \int_0^b \frac{\Phi - 1}{b} db + (\Phi - 1) \quad (2.66)$$

2.3. Enthalpies de dilution et de solution

2.3.1 Expression des enthalpies de dilution et de solution

Considérons deux composés **A** et **B** correspondant respectivement au solvant et au soluté. Le processus de dilution consiste à transférer le solvant pur dans le soluté. La dissolution (ou solution pour les liquides et gaz) est donc le processus inverse de la dilution et consiste à transférer un soluté pur dans une solution contenant le solvant. La dissolution correspond donc à un passage du cristal sous forme d'ions dissociés. Les quantités totales de matière ne changent pas dans le système, mais les quantités de solvant et de soluté diminuent, respectivement dans le solvant pur et le soluté pur et augmentent dans la solution. Ces deux processus se déroulent dans un système fermé. Ainsi, la pression est imposée et la température est constante. Le système n'échange de l'énergie qu'avec l'environnement extérieur. De petites quantités, respectivement de composé pur **A** pour la dilution et de composé pur **B** pour la dissolution, sont ajoutées progressivement impliquant ainsi, respectivement, l'augmentation de la

fraction molaire du solvant x_A et la diminution de la fraction molaire du soluté x_1 dans le mélange binaire pour la dilution et l'augmentation de la fraction molaire du soluté x_B et la diminution de la fraction molaire du solvant x_A dans le mélange binaire .

La dilution du solvant **A** dans le soluté **B** peut être décrite comme suit

$$A_{\text{pure}}^* = A_{\text{en mélange avec B}} \quad (2.67)$$

La dissolution du soluté **B** par le solvant **A** peut être décrite comme suit

$$B_{\text{pure}}^* = B_{\text{en mélange avec A}} \quad (2.68)$$

Ces processus ne sont pas des vraies réactions chimiques mais des réactions chimiques traduisant des processus physiques. L'enthalpie de dilution $\Delta_{\text{dil}}H$ dépend uniquement de l'enthalpie molaire partielle du composé **A** en solution et de l'enthalpie molaire du composé **A** pur et l'enthalpie de solution $\Delta_{\text{sol}}H$ dépend uniquement de l'enthalpie molaire partielle du composé **B** en solution et de l'enthalpie molaire du composé **A** pur.

L'enthalpie de dilution $\Delta_{\text{dil}}H$ est donc

$$\Delta_{\text{dil}}H = h_A - h_A^* \quad (2.69)$$

où h_A est l'enthalpie molaire partielle du solvant dans le mélange, h_A^* est l'enthalpie molaire du solvant pur et x la fraction molaire du soluté **B** ($x = x_B$).

L'enthalpie de dissolution est

$$\Delta_{\text{sol}}H = h_B - h_B^* \quad (2.70)$$

où h_B est l'enthalpie molaire partielle du soluté dans le mélange, h_B^* est l'enthalpie molaire du solvant pur et x la fraction molaire du soluté **B** ($x = x_B$). L'enthalpie molaire du mélange h est

$$h(x) = \sum_{i=1}^z x_i h_i \quad (2.71)$$

où x_i est la fraction molaire du composé i et h_i l'enthalpie molaire partielle de i . Les enthalpies molaires partielles du solvant et du soluté peuvent être exprimées en fonction de l'enthalpie molaire du mélange. L'expression de l'enthalpie molaire partielle du soluté est

$$h_B = h(x) + (1-x) \frac{\partial h(x)}{\partial x} \quad (2.72)$$

et celle du solvant est

$$h_A = h(x) - x \frac{\partial h(x)}{\partial x} \quad (2.73)$$

Ainsi, il est possible d'exprimer $\Delta_{\text{sol}}H$ et $\Delta_{\text{dil}}H$ en fonction de l'enthalpie molaire du mélange.

L'expression de l'enthalpie de solution $\Delta_{\text{sol}}H$ est donc

$$\Delta_{\text{sol}}H(x) = h(x) + (1-x) \frac{\partial h(x)}{\partial x} - h_B^* \quad (2.74)$$

et celle de l'enthalpie de dilution est

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = h(x) - x \frac{\partial h(x)}{\partial x} - h_A^* \quad (2.75)$$

L'enthalpie molaire d'excès h^E est la différence entre l'enthalpie du mélange réel h (Eq. 2.71) et l'enthalpie du mélange idéal dans les mêmes conditions de pression et de température

$$h^E(x) = h - \sum_{i=1}^z x_i h_i^* \quad (2.76)$$

avec h_i^* l'enthalpie molaire du corps pur i . Pour un mélange binaire, il vient

$$h(x) = h^E + [x h_B^* + (1-x) h_A^*] \quad (2.77)$$

Si nous remplaçons h dans Eq. 2.74 par son expression Eq. 2.77, il vient

$$\Delta_{\text{sol}}H(x) = h^{\text{E}}(x) + (1-x)\frac{\partial h^{\text{E}}(x)}{\partial x} \quad (2.78)$$

et

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = h^{\text{E}}(x) - x\frac{\partial h^{\text{E}}(x)}{\partial x} \quad (2.79)$$

2.3.2 Représentation empirique algébrique des enthalpie de dilution et de solution

Selon le théorème d'Euler, l'enthalpie molaire du mélange a deux limites

$$\lim_{x \rightarrow 0} h(x) = h_{\text{A}}^*, \quad (2.80)$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} h(x) = h_{\text{B}}^*. \quad (2.81)$$

Par conséquent, selon la définition de l'enthalpie d'excès, nous avons

$$\lim_{x \rightarrow 0} h^{\text{E}}(x) = 0, \quad (2.82)$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} h^{\text{E}}(x) = 0. \quad (2.83)$$

En ce qui concerne ces conditions, *Redlich et Kister* [79] ont proposé des séries de polynômes pour représenter les grandeurs d'excès. Ainsi, pour l'enthalpie d'excès, il est possible d'écrire

$$h^{\text{E}}(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k \quad (2.84)$$

où a_k et n sont des paramètres ajustables.

L'enthalpie du mélange est obtenue en introduisant l'expression de l'enthalpie en excès (Eq. 2.84) dans l'expression donnant l'enthalpie molaire (Eq. 2.77). Ainsi, on a

$$h(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k + [xh_B^* + (1-x)h_A^*] \quad (2.85)$$

où h_B^* et h_A^* sont des paramètres ajustables.

Les enthalpies de solution et de dilution, comme pour $h(x)$ et $h^E(x)$, peuvent être exprimées sous forme polynomiale. La procédure consiste à dériver $h^E(x)$ (Eq. 2.84) et à déterminer l'expression de $\Delta_{\text{sol}}H(x)$ selon Eq. 2.78 et $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ selon Eq. 2.79. On obtient donc

$$\Delta_{\text{sol}}H(x) = (1-x)^2 \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k - (2x^2 - 2x^3) \sum_{k=0}^n a_k k (2x-1)^{k-1} \quad (2.86)$$

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = x^2 \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k - (2x^2 - 2x^3) \sum_{k=0}^n a_k k (2x-1)^{k-1} \quad (2.87)$$

Expérimentalement, lorsque le soluté pur est sous forme de gaz ou de solide, la dissolution peut être compliquée à mettre en oeuvre et la dilution sera la méthode la plus appropriée. Il sera possible de déterminer la grandeur manquante à partir de celle mesurée en s'aidant de la relation liant les enthalpies de solution et de dilution

$$h^E(x) = (1-x)\Delta_{\text{dil}}H(x) + x\Delta_{\text{sol}}H(x) \quad (2.88)$$

L'enthalpie de solution peut être déterminée par

$$\Delta_{\text{sol}}H(x) = \frac{h^E(x) - (1-x)\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x} \quad (2.89)$$

L'enthalpie d'excès peut se calculer à partir de l'enthalpie de dilution (et de solution), nous verrons par la suite comment.

2.3.3 Enthalpie d'hydratation

Alors que l'enthalpie molaire de solution correspond à la chaleur dégagée lors de la dissolution d'un sel **B** solide dans un solvant, l'enthalpie d'hydratation, $\Delta_{\text{hyd}}H$, est la chaleur associée à la dissolution d'un ion dans une grande quantité d'eau pour former une solution infiniment diluée.

L'enthalpie d'hydratation d'un ion est la succession de deux mécanismes, le premier correspond à l'interaction soluté-solvant (ligation) et le second à la dispersion du solvant autour des molécules de soluté dans la première sphère de coordination [109].

$$\Delta_{\text{hyd}}H = \Delta_{\text{lig}}H + \Delta_{\text{disp}}H \quad (2.90)$$

L'enthalpie d'hydratation d'un sel M_aX_b correspond à la somme des enthalpies d'hydratation des ions du sel cristallin

$$\Delta_{\text{hyd}}H = a\Delta_{\text{hyd}}H(M^{b+}) + b\Delta_{\text{hyd}}H(X^{a-}) \quad (2.91)$$

2.3.4 Energie Lattice $\Delta_{\text{LE}}H$

Nous considérons maintenant, $\Delta_{\text{LE}}H$, la quantité d'énergie nécessaire pour dissocier une mole de solide en ses ions sous forme de gaz. L'équilibre associé correspond à



Pour calculer $\Delta_{\text{LE}}H$, on écrit

$$\Delta_{\text{LE}}H = a\Delta_f H^o(M^{b+}) + a\Delta_f H^o(X^{a-}) - \Delta_f H^o(M_aX_b) \quad (2.93)$$

L'énergie de lattice est positive, parce que les ions sont séparés. La transformation inverse est la cristallisation. Souvent, l'énergie de lattice n'est pas tabulée et c'est l'énergie potentielle U_{pot} (décrite

au paragraphe suivant) qui est disponible. Ces deux énergies sont liées par la relation suivante

$$\Delta_{LE}H = U_{\text{pot}} + \left[a \left(\frac{n_M}{2} - 2 \right) + b \left(\frac{n_X}{2} - 2 \right) \right] RT \quad (2.94)$$

où n_M et n_X sont des constantes (voir tableau 2.1). Il existe plusieurs possibilités pour estimer U_{pot}

$$U_{\text{POT}} = \frac{N_A Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = \frac{N_A M z_i z_j e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.95)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, Z est le nombre de charges des ions, e est la charge de l'électron $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$, $4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \times 10^{-10} \text{ C}^2(\text{Jm})^{-1}$, n est une constante liée aux configurations électroniques, M est la constante de Madelung, z_i et z_j sont les charges des ions et r est la distance la plus courte entre la paire cation-anion.

TABLE 2.1 – Tableau donnant les constantes n_M et n_X

	constante
ion monoatomic	3
ion polyatomic linéaire	5
ion polyatomic non linéaire	6

2.3.5 Lien entre les énergies

L'énergie de solution $\Delta_{\text{sol}}H$, l'enthalpie d'hydratation $\Delta_{\text{hyd}}H$ et l'énergie de Lattice $\Delta_{LE}H$ forment un cycle. Pour schématiser ce cycle, l'exemple du nitrate de lithium LiNO_3 a été pris et est représenté sur la figure 2.5. Alors, il est possible d'écrire

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{LE}H + \Delta_{\text{hyd}}H \quad (2.96)$$

$\Delta_{LE}H$ traduit en réalité l'écart entre $\Delta_{\text{sol}}H$ et $\Delta_{\text{hyd}}H$. Ainsi, pour déterminer $\Delta_{\text{hyd}}H$, il suffira, après avoir calculé $\Delta_{\text{sol}}H$, d'ajouter $\Delta_{LE}H$ disponible dans la littérature. .

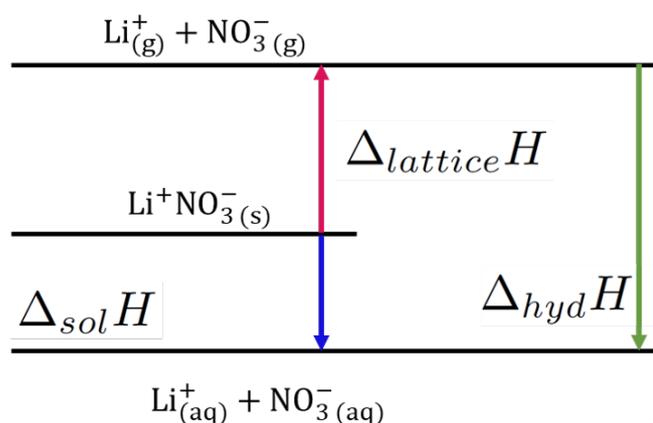


FIGURE 2.5 – Cycle thermodynamique relatif à la dissolution de nitrate de lithium dans l'eau

Enthalpies de complexation

Pour illustrer la formation d'un complexe métal (M)-ligand (L), considérons la réaction d'équilibre suivante



Le métal (M) et le ligand (L) peuvent se trouver dans une même phase ou dans deux phases différentes séparées par une interface (exemple de l'extraction des métaux uranium et plutonium d'une phase aqueuse vers une phase organique).

La constante de formation du complexe s'écrit alors

$$K_f^o = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.98)$$

Et la constante de dissociation du complexe s'écrit

$$K_d^o = \frac{1}{K_f^o} \quad (2.99)$$

L'enthalpie de complexation correspond à l'enthalpie associée à cette transformation et peut être définie par

$$\Delta_{\text{cplx}}H = h_{ML_n} - h_M - n h_L \quad (2.100)$$

Plus tard dans le manuscrit, nous utiliserons les différentes grandeurs définies ici.

2.4. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet de modéliser l'évolution de la trajectoire d'une particule dans un système au cours du temps en appliquant les lois de la mécanique Newtonienne. Dans les simulations mises en œuvre dans ce travail, les atomes sont considérés comme des particules ponctuelles, appelées particules, interagissant ensemble par des interactions répulsives à très courte portée et attractives à longue portée (forces intermoléculaires de Van der Waals) responsables de la cohésion. Les liaisons sont considérées comme des ressorts de raideur k . Les positions spatiales de chaque particule évoluent dans le temps. Dans les simulations de dynamique moléculaire, un échantillon est constitué d'une quantité limitée de particules N par rapport à un système réel et les positions et les vitesses des particules sont déterminées par la résolution des équations du mouvement de Newton. Les atomes ont une masse qui leur est propre et la force sur chaque atome peut être calculée par la deuxième loi de Newton à chaque instant, ce qui pour une particule s'écrit

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.101)$$

La force dérivant de l'énergie potentielle U , on obtient

$$F_i = -\nabla_i U_{\text{pot}} \quad (2.102)$$

La pression instantanée du système de N particules est calculée à partir de l'équation du viriel de Clausius. La température est obtenue à partir de l'énergie cinétique qui s'écrit

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} N_{dl} k_B T(t) \quad (2.103)$$

où m_i et v_i correspondent respectivement à la masse et à la vitesse de la particule i , N_{dl} au nombre de degrés de liberté du système, k_B à la constante de Boltzmann et $T(t)$ la température du système à l'instant t .

Sous l'effet de l'agitation thermique, l'état du système fluctue au cours du temps. A l'équilibre, toutes les grandeurs calculées f ont une valeur moyenne temporelle définie par

$$f_0 = \langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (2.104)$$

La figure 2.6 est un exemple montrant comment est définie la valeur moyenne de l'énergie E_0 lorsque le régime périodique est atteint.

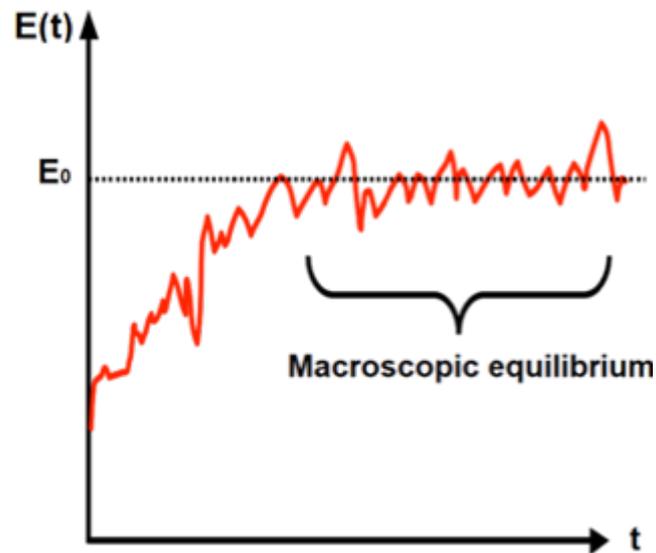


FIGURE 2.6 – Equilibre macroscopique : Valeur moyenne et fluctuations de l'énergie E

2.4.1 Description du champ de force

Les simulations de dynamique moléculaire réalisées dans ce travail de thèse ont été menées avec le module Sander14 de Amber [15]. L'énergie totale du système E_{tot} correspond à

$$E_{\text{tot}} = U_{\text{pot}} + K \quad (2.105)$$

où U_{pot} est l'énergie potentielle et K l'énergie cinétique.

L'énergie potentielle U_{pot} peut être séparée en deux types d'interactions, d'une part les interactions intramoléculaires U_{intra} et d'autre part les interactions intermoléculaires U_{inter} , on écrit alors

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \quad (2.106)$$

i) Interactions intramoléculaires

L'énergie intramoléculaire est

$$U_{\text{intra}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{angles}} + U_{\text{diedres}} + U_{14\text{vdw}} + U_{14\text{el}} \quad (2.107)$$

où U_{bond} représente l'énergie des liaisons, U_{angles} est l'énergie des angles, U_{diedre} est l'énergie des dièdres et où $U_{14\text{vdw}}$ et $U_{14\text{el}}$ sont respectivement l'énergie de Van der Waals et l'énergie électrostatique entre des atomes séparés par trois liaisons (les atomes 1 et 4 de la chaîne 1-4).

Energie des liaisons Les liaisons sont spécifiées par des fonctions simples ne dépendant que de la distance entre les deux atomes liés. La fonction harmonique est utilisée pour décrire l'énergie des liaisons :

$$U_{\text{bond}} = \frac{k_b}{2} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.108)$$

où k_b est la raideur de la liaison, r_{ij} est la distance entre la particule i et la particule j et r_0 est la distance d'équilibre (distance pour laquelle la force entre les deux atomes est nulle).

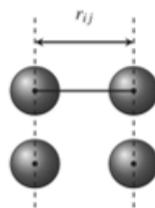


FIGURE 2.7 – Energie des liaisons

Energie des angles Ce potentiel d'énergie de flexion est traité de manière très similaire aux potentiels d'étirement des liaisons. L'énergie augmente de façon quadratique avec le déplacement de l'angle de

liaison par rapport à l'équilibre :

$$U_{\text{angles}} = \frac{k_0}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (2.109)$$

où k_0 est la constante de force de déformation angulaire, θ_{ijk} est l'angle entre les particules i , j et k et θ_0 est l'angle d'équilibre.

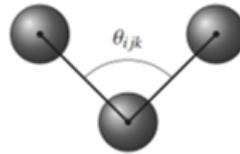


FIGURE 2.8 – Energie des angles

Energie des dièdres Cette énergie décrit l'élasticité angulaire entre les plans formés par les trois premiers et trois derniers atomes d'un quadruplet d'atomes liés consécutivement (i, j, k, l). La plupart des champs de force existant utilisent une série de Fourier à 3 termes pour prendre en compte les interactions 1-4.

$$U_{\text{dièdres}} = \sum_m \frac{V_m}{2} [1 + (-1)^{m+1} \cos(m\phi)] \quad (2.110)$$

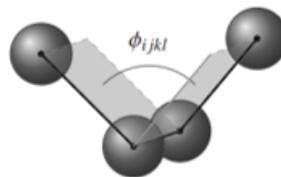


FIGURE 2.9 – Energie des dièdres

ii) Interactions intermoléculaires

Pour l'ensemble de nos études, c'est la partie du potentiel la plus importante étant donné que les enthalpies de dilution ne dépendent uniquement que des interactions intermoléculaires. Elle est définie par

$$U_{\text{inter}} = U_{\text{vdw}} + U_{\text{el}} + U_{\text{pol}} \quad (2.111)$$

où U_{vdw} est l'énergie de van der Waals, U_{el} est l'énergie électrostatique et U_{pol} est l'énergie polarisable.

Energie de Van der Waals Les interactions non liées non électrostatiques sont appelées interactions de Van der Waals. Dans les systèmes atomiques, elles résultent de l'équilibre entre les forces répulsives à courte portée et attractives à plus longue portée. La répulsion est due au chevauchement des nuages électroniques de deux atomes. Pour rendre compte de ces effets, le potentiel de Lennard-Jones 12-6 est utilisé

$$U_{\text{vdw}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.112)$$

où ϵ_{ij} est la profondeur du minimum, σ_{ij} est le diamètre de collision et r_{ij} la distance interatomique.

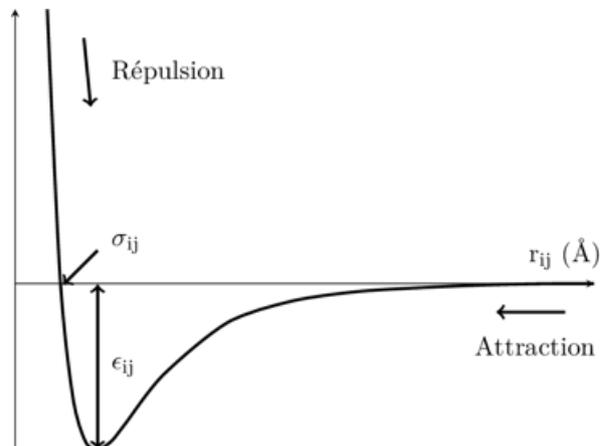


FIGURE 2.10 – Energie de Van des Waals

Energie électrostatique L'énergie électrostatique constitue la contribution la plus importante à l'énergie potentielle et intermoléculaire. Elle est due à la distribution inégale des charges dans une molécule. Cette distribution inégale de la charge est généralement modélisée en plaçant des charges ponctuelles sur chacun des sites atomiques. L'énergie électrostatique est

$$U_{\text{el}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.113)$$

où ϵ_0 est la permittivité du milieu, q_i et q_j les charges partielles des atomes i et j et r_{ij} la distance entre la particule i et la particule j .

Energie de polarisation L'énergie de polarisation est

$$U_{\text{pol}} = -2 \sum_i \mu_i E_{i0} \quad (2.114)$$

où μ_i est le dipôle atomique induit et E_{i0} le champ électrique permanent de l'atome i .

Chapitre 3

Etude des mélanges binaires (monoamides+*n*-alcanes)

3.1. Introduction

Cette étude centrée sur l'évolution de l'enthalpie de la phase organique non chargée en uranium présente plusieurs intérêts et permet d'évaluer les interactions moléculaires au sein de mélanges (N,N-dialkylamides+*n*-alcanes) avec des chaînes alkyles linéaires et ramifiées : (i) développer une méthodologie sur des mélanges binaires simples, (ii) valider notre méthodologie en montrant que les interactions intermoléculaires permettent de déterminer l'enthalpie de dilution et les paramètres du champ de force correspondant, et (iii) obtenir l'enthalpie de dilution de la phase organique pour la déduire de la chaleur mesurée expérimentalement lors de l'étude d'un système biphasique par ITC.

Pour autant que nous le sachions, seules les enthalpies d'excès de mélanges (monoamides+*n*-alcanes) contenant des monoamides à courte chaîne [35] étaient disponibles dans la littérature. En outre, des études similaires de calorimétrie et/ou des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées sur

d'autres mélanges binaires mais elles ne donnaient que les enthalpies d'excès et ne mettaient pas en évidence le lien entre les différentes enthalpies (mélange, excès et dilution). Les mélanges avec des *n*-alcanes ont été relativement bien étudiés dans la littérature en raison de leur simplicité apparente et de leur utilisation comme modèles des coupes de kérosène et de TPH utilisées comme diluants pour l'extraction des métaux sous forme d'ions dans le retraitement du combustible nucléaire. Cependant la plupart des études sur ces mélanges se concentraient sur les enthalpies d'excès. C'est le cas notamment des mélanges (diluant+extractant) contenant des donneurs oxygénés (phosphoryl-oxygène) qui ont été largement étudiés par expérience [49, 97] et par dynamique moléculaire [85]. Premièrement, l'augmentation de la longueur de la chaîne de solvant a été corrélée avec l'augmentation de l'enthalpie d'excès pour un extractant donné [97, 85], les *n*-alcanes à longue chaîne ayant une plus grande facilité à rompre les liaisons dipôles-dipôles entre donneurs oxygénés. Il a également été démontré que les extractants organophosphorés neutres s'auto-associent et ce comportement explique l'endothermicité de du processus de mélange (enthalpie d'excès positive). Deuxièmement, l'influence de la nature de l'extractant a été étudiée [49] en comparant les mélanges (tri-(*n*butyl)phosphate (TBP)+*n*-dodécane) et (di-(*n*butyl)butylphosphanate (DBBP)+*n*-dodécane) dans les mêmes conditions de température [97]. Il apparaît que l'enthalpie d'excès du système (TBP+*n*-dodécane) est supérieure à celle du système (DBBP+*n*-dodécane). Schwabe a étudié [83] un isomère du TBP, le *Ti*BP, avec une chaîne ramifiée *isobutyle* sur O-P(O), au lieu d'une chaîne linéaire *n*-butyle. D'après les résultats, nous avons déterminé que pour ces molécules extractantes diluées dans du *n*-hexane, l'enthalpie d'excès était supérieure d'environ 100 J mol^{-1} en faveur du mélange avec la ramification *isobutyle*. Au vu de ces informations, nous nous sommes demandé si d'autres mélanges contenant des *n*-alcanes avaient le même comportement.

Des observations similaires ont été faites par Valero et ses collègues dans deux articles sur les mélanges (haloalcane+*n*-alcane) [98, 99]. Ils en ont tiré les mêmes conclusions que pour les mélanges contenant des donneurs oxygénés en ce qui concerne l'influence de la longueur de la chaîne du *n*-alcane, à l'exception du 1-halogénohexadécane qui présente l'enthalpie d'excès la plus faible. Ils ont également comparé le comportement de deux isomères dans les *n*-alcanes : le chlorure de *terbutyle* et le 1-chlorobutane et ils ont trouvé que l'enthalpie d'excès des mélanges (chlorure de *terbutyle*+*n*-alcane) était toujours plus élevée que les mélanges (1-chlorobutane+*n*-alcane) pour le même nombre d'atomes

de carbone du diluant. Selon les auteurs, ce comportement serait dû à la fois à l'existence de corrélations d'orientation moléculaire au sein de la famille des *n*-alcanes - d'autant plus que le nombre d'atomes de carbone des *n*-alcanes est important - et au fait que le chlorure de *tert*-butyle est une molécule globulaire par rapport au 1-chlorobutane et aurait donc une plus grande efficacité pour désordonner les molécules linéaires de *n*-alcanes. Le *TiBP* étant une molécule plus globulaire que le *TBP*, on peut donc émettre l'hypothèse que son comportement, lorsqu'il est mélangé à des *n*-alcanes, est similaire à celui du chlorure de *tert*-butyle. Concernant l'organisation au sein des molécules de *n*-alcanes, Bothorel *et al.* [9] ont construit expérimentalement des diagrammes isothermes d'intensité diffusée dépolarisée de plusieurs *n*-alcanes avec du cyclohexane et du tétrachlorure de carbone et ont trouvé que les solutions de (*n*-pentane+cyclohexane), (*n*-pentane+tétrachlorure de carbone) et de (*n*-hexane+cyclohexane) étaient idéales. Cela serait dû au fait que les *n*-alcanes à chaîne courte ont une faible anisotropie et une faible orientation moléculaire par rapport aux *n*-alcanes à longue chaîne, qui sont placés parallèlement les uns aux autres. Sachant que dans une solution idéale, les interactions entre les molécules de différentes espèces et de la même espèce sont identiques, cela serait dû à des corrélations moléculaires identiques pour chaque espèce en solution.

D'autres mélanges (trialcylamine+hydrocarbure aliphatique) contenant des atomes d'azote donneurs ont été étudiés [40]. Les enthalpies d'excès de ces mélanges sont positives (processus endothermiques). Dans tous les mélanges binaires étudiés, il semble évident que l'asymétrie de l'enthalpie d'excès soit due à une différence significative entre les volumes molaires des composants du mélange et que le maximum soit déplacé vers le côté du mélange ayant le plus faible volume molaire. Cette asymétrie a également été signalée par Fenby *et al.* [30]. Pour expliquer le signe de l'enthalpie d'excès, Fenby le considère comme la somme de différentes interactions. Une première interaction physique induit une contribution positive et une seconde interaction chimique (formation de complexes) induit une contribution négative.

Des données pour les mélanges (monoamides+hydrocarbures) ont été publiées mais seulement pour des monoamides à courte chaîne linéaire [35]. L'enthalpie d'excès est positive pour les monoamides DEA (N,N-diéthylacétamide) et DMA (N,N-diméthylacétamide) en mélange avec le *n*-hexane, ce qui

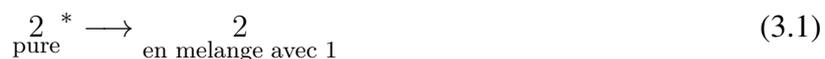
correspond à un processus de mélange endothermique. Cette étude a été motivée par le manque de données sur les monoamides d'intérêt utilisés dans le retraitement du combustible nucléaire.

Le chapitre est organisé de la manière suivante. Tout d'abord, la méthodologie pour mesurer et calculer l'enthalpie de dilution est présentée. Dans la deuxième partie, les méthodes expérimentales et de dynamique moléculaire sont décrites. Les résultats sont présentés et discutés dans la dernière section pour les mélanges (*n*-dodécane+DEHiBA), (*n*-dodécane+DEHBA) et (*n*-heptane+DEHiBA). Ces molécules, seules ou en mélange sont des solutions de référence pour le procédé GANEX [55] qui peut être utilisé pour le retraitement des combustibles nucléaires usés.

3.2. Théorie

3.2.1 Expression de l'enthalpie de dilution

Considérons deux composés **1** et **2** correspondant respectivement au soluté et au solvant. Le processus de dilution consiste à transférer un solvant pur dans une phase de solution contenant le soluté. Les quantités totales de matière ne changent pas dans le système, mais la quantité de solvant augmente dans la solution. Le processus de dilution se déroule dans un système fermé. Ainsi, la pression est imposée et la température est constante. Le système n'échange de l'énergie qu'avec l'environnement extérieur. De petites quantités de composé pur **2** sont ajoutées progressivement impliquant ainsi l'augmentation de la fraction molaire du solvant x_2 et la diminution de la fraction molaire du soluté x_1 dans le mélange binaire. La dilution du *n*-alcane **2** dans une solution contenant le soluté **1** peut être décrite comme suit



La dilution est un processus physique. Dans les expériences de microcalorimétrie, de très petites quantité de diluant pur (*n*-alcane **2**) sont ajoutés successivement (typiquement 10 μL) par rapport à la quantité initiale (typiquement 1 mL) dans le soluté (N,N-dialkylamide **1**). Ainsi, la variation d'enthalpie mesurée correspond à l'enthalpie molaire partielle dans le mélange duquel est soustrait le terme initial

de référence (diluant pur). L'enthalpie de dilution $\Delta_{\text{dil}}H$ est donc

$$\Delta_{\text{dil}}H = h_2 - h_2^* \quad (3.2)$$

où h_2 est l'enthalpie molaire partielle du n -alcane dans le mélange, h_2^* est l'enthalpie molaire du n -alcane pur et x la fraction molaire du composé **1** ($x = x_1$). L'enthalpie molaire du mélange h est

$$h(x) = \sum_{i=1}^z x_i h_i \quad (3.3)$$

où x_i est la fraction molaire du composé i , h_i l'enthalpie molaire partielle de i et z le nombre de composants dans le mélange. L'enthalpie molaire partielle du solvant peut être exprimée en fonction de l'enthalpie molaire du mélange. Si on considère que h est la fonction définie par $h(x_1)$, alors l'enthalpie du mélange H est

$$H = (n_1 + n_2)h(x) = (n_1 + n_2)h\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \quad (3.4)$$

L'enthalpie molaire partielle du n -alcane est

$$h_2(x) = \frac{\partial H(x_1)}{\partial n_2} \quad (3.5)$$

$$h_2(x) = \frac{\partial [(n_1 + n_2)h(\frac{n_1}{n_1 + n_2})]}{\partial n_2} \quad (3.6)$$

$$h_2(x) = \left[h\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) + (n_1 + n_2) \frac{-n_1}{(n_1 + n_2)^2} h'\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \right] \quad (3.7)$$

$$h_2(x) = h(x_1) - \frac{n_1}{(n_1 + n_2)} h'(x) \quad (3.8)$$

Enfin, l'enthalpie molaire partielle du n -alcane est

$$h_2(x) = h(x) - x \frac{\partial h(x)}{\partial x} \quad (3.9)$$

Il est ainsi possible d'exprimer $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ en fonction de l'enthalpie molaire du mélange.

L'enthalpie de dilution $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ est alors donnée par

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = h(x) - x \frac{\partial h(x)}{\partial x} - h_2^* \quad (3.10)$$

L'enthalpie molaire d'excès h^{E} est la différence entre l'enthalpie du mélange réel h et l'enthalpie du mélange idéal dans les mêmes conditions de pression et de température. Elle est définie par

$$h^{\text{E}}(x) = h(x) - \sum_{i=1}^z x_i h_i^* \quad (3.11)$$

où h_i^* est l'enthalpie molaire du constituant pur i . Pour un mélange binaire, on peut écrire

$$h(x) = h^{\text{E}} + [xh_1^* + (1-x)h_2^*] \quad (3.12)$$

Si nous remplaçons h dans Eq. 3.10 par son expression donnée dans Eq. 3.12 on obtient l'équation différentielle suivante

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = h^{\text{E}}(x) - x \frac{\partial h^{\text{E}}(x)}{\partial x} \quad (3.13)$$

3.2.2 Traitement des données

Selon le théorème d'Euler, l'enthalpie molaire du mélange a deux limites

$$\lim_{x \rightarrow 0} h(x) = h_2^*, \quad (3.14)$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} h(x) = h_1^*. \quad (3.15)$$

Par conséquent, d'après la définition de l'enthalpie d'excès, nous avons

$$\lim_{x \rightarrow 0} h^{\text{E}}(x) = 0, \quad (3.16)$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} h^E(x) = 0. \quad (3.17)$$

En ce qui concerne ces conditions, *Redlich et Kister* [79] ont proposé des séries de polynômes pour représenter toutes les quantités d'excès. Ainsi, pour l'enthalpie d'excès, il est possible d'écrire

$$h^E(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k \quad (3.18)$$

où a_k et n sont des paramètres ajustables. L'enthalpie du mélange est obtenue en introduisant l'expression de l'enthalpie d'excès (Eq. 3.18) dans l'expression donnant l'enthalpie molaire (Eq. 3.12). Alors, il vient

$$h(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k + [xh_1^* + (1-x)h_2^*] \quad (3.19)$$

où h_1^* et h_2^* sont des paramètres ajustables.

L'enthalpie de dilution, comme pour $h(x)$ et $h^E(x)$, peut être exprimée sous une forme polynomiale. La procédure consiste à dériver $h^E(x)$ (Eq. 3.18) et à déterminer l'expression de $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ selon Eq. 3.13. On obtient donc

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = x^2 \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k - (2x^2 - 2x^3) \sum_{k=0}^n a_k k (2x-1)^{k-1} \quad (3.20)$$

Le défi consiste ici à trouver une méthode permettant de déterminer une quantité quelconque à partir des données connues. En effet, les deux démarches, expériences et simulations, ne conduisent pas nécessairement aux mêmes grandeurs thermodynamiques. Les expériences de dilution mesurent la chaleur de dilution $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ alors que les simulations de dynamique moléculaire calculent l'enthalpie du mélange $h(x)$. Nous allons donc étudier deux cas possibles, le premier est celui où seule l'enthalpie de dilution $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ est disponible, et le second cas est celui où l'enthalpie molaire $h(x)$ est disponible.

Enthalpie de dilution connue

Lorsque $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ est la grandeur connue, deux approches sont disponibles pour déterminer $h^E(x)$: (i) résoudre l'équation différentielle (Eq. 3.13), ou (ii) approximer la solution de l'équation différentielle. L'enthalpie molaire du mélange ne peut alors être approchée qu'en combinant des simulations et des expériences. Dans le cas de la résolution de l'équation différentielle (Eq. 3.13), qui est une équation différentielle linéaire du premier ordre, la variation de la constante est utilisée pour trouver la solution $h^E(x)$. On obtient

$$h^E(x) = x \int_x^1 \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx \quad (3.21)$$

Si on considère les mesures effectuées uniquement dans l'intervalle $I = [x_{\text{min}}; x_{\text{max}}]$, l'intégrale n'est pas définie pour $x = 0$. En décomposant l'Eq. 3.21, il vient

$$h^E(x) = x \int_x^{x_{\text{min}}} \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx + x \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx + x \int_{x_{\text{max}}}^1 \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx \quad (3.22)$$

Dans le cas d'une solution approximative de l'Eq. 3.13, les données ont été ajustées par régression non linéaire (Eq. 3.20) avec $n = 0, 1, 2, 3$ et 4. Pour obtenir le meilleur ajustement, $h^E(x)$ est ensuite calculée avec les mêmes paramètres a_k que $\Delta_{\text{dil}}H(x)$.

Enthalpie molaire connue

Dans ce cas, l'enthalpie du mélange $h(x)$ a été ajustée par l'équation 3.19 pour $n = 0, 1, 2, 3$ et 4. L'enthalpie d'excès $h^E(x)$ et l'enthalpie de dilution $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ sont calculées avec les mêmes paramètres a_k en utilisant l'Eq. 3.18 et l'Eq. 3.20.

3.3. Matériels et méthodes

3.3.1 Produits chimiques

Le *n*-dodécane et le *n*-heptane ont été fournis par Sigma Aldrich, avec une qualité analytique (pureté > 99 %). Les molécules DEHBA et DEHiBA ont été synthétisées par Pharmasynthèse (Lisses, France), avec une pureté de 98 % et 99 %. Les molécules ont été utilisées sans purification supplémentaire et la

concentration des solutions mères amide-*n*-alcane a été vérifiée par un titrage classique non aqueux (avec HClO_4 en milieu acétique).

3.3.2 Expériences de microcalorimétrie

Les mesures microcalorimétriques ont été effectuées à 25 °C en utilisant un système microcalorimétrique (Thermal Activity Monitor - TAM 2277) (Thermometric TA Instruments). Cet appareil est basé sur un bain d'eau thermostaté précis ($\pm 0,1$ mK par 24 h) qui agit comme un dissipateur thermique et peut contenir jusqu'à quatre unités calorimétriques indépendantes. Une solution de ligand (*n*-alcane+monoamide), ou dans certains cas, une solution de monoamide pur a été introduite dans le calorimètre grâce à une cellule de verre de 1 ml et un solvant a été ajouté dans la cellule par une fine canule. La solution dans la cellule a été agitée avec une hélice en or. Le volume de titrant a été injecté (ajouts successifs de 10 μL) avec une pompe thermométrique Lund à moteur programmable équipée d'une seringue Hamilton de 500 μL . Chaque expérience calorimétrique a été réalisée au moins deux fois (Fig. 3.1).

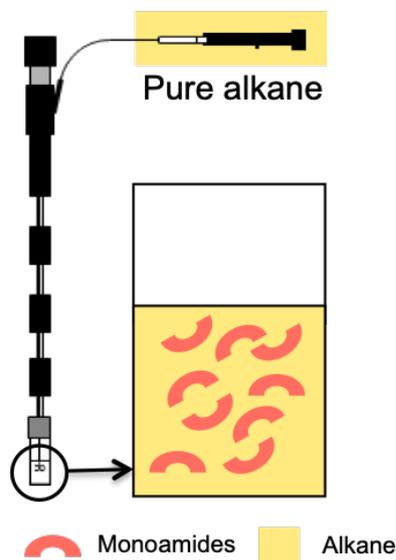


FIGURE 3.1 – Schéma de la dilution du DEHiBA par microcalorimétrie.

Les données brutes obtenues sont représentés sur la figure A.1 de l'annexe A et répertoriées dans le tableau B.1 de l'annexe B. Chaque pic représenté sur la courbe résulte des injections de solvant dans la cellule. L'intégration des pics de puissance permet d'obtenir la chaleur de réaction Q_P et les données

ont été converties en enthalpie selon

$$\Delta H = \frac{Q_P}{\Delta n} \quad (3.23)$$

La température dans la cellule pendant une expérience de dilution (quelques heures) est considérée avec une fluctuation de 10^{-3} °C. La réponse de l'équipement (chaleur mesurée) a été vérifiée avec une réaction classique bien connue (dilution de propanol-1 10 % dans H₂O) [10] avec des valeurs obtenues meilleures que ± 2 %. La concentration des solutions préparées a été vérifiée par dosage potentiométrique et l'écart type moyen obtenu est de 0,02 pour les différentes solutions (0,02 pour les solutions de 0,59 mol L⁻¹, 0,05 pour les solutions de 1,06 mol L⁻¹, 0,01 pour les solutions de 1,19 mol L⁻¹ et enfin 0,02 pour les solutions de 2,17 mol L⁻¹). Les incertitudes concernant l'enthalpie de dilution, obtenues à partir d'au moins deux expériences, sont donc meilleures que 10 %.

3.3.3 Simulations de dynamique moléculaire

Méthode de simulations

Des simulations de dynamique moléculaire de *n*-alcanes purs (*n*-heptane et *n*-dodécane) et de monoamides (DEH*i*BA et DEHBA) à différentes fractions molaires (monoamides x_1 + alcanes x_2) ont été réalisées dans l'ensemble *NPT* avec SANDER14, un module de AMBER14 [15] utilisant la polarisation explicite. Le thermostat d'Andersen [4] et le barostat de Berendsen [6] ont été utilisés respectivement pour maintenir la température à 298,15 K et la pression à 1 bar. Les mélanges ont été équilibrés en deux étapes : d'abord, les mélanges ont été chauffés à 500,15 K afin d'homogénéiser les molécules, puis ils ont été refroidis à 298,15 K pendant 2 ns. Ensuite, les simulations ont ensuite été réalisées pendant 3 ns. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées aux boîtes de simulation. Les interactions à longue distance ont été calculées par la sommation d'Ewald [20]. Le seuil d'interaction non lié est de 15 Å. Le logiciel de visualisation graphique VMD a été utilisé pour réaliser les snapshots des boîtes de simulations de dynamique moléculaire [46]. Les boîtes de simulation ont été construites avec PACKMOL [60]. Le nombre de molécules de *n*-alcanes a été maintenu constant dans la plage de fraction molaire [0 ; 0,5] et le nombre de molécules extractantes a été maintenu constant dans la plage de fraction molaire [0,5 ; 1]. Les compositions et les densités des mélanges binaires (*n*-dodécane+DEH*i*BA), (*n*-dodécane+DEHBA) et (*n*-heptane+DEH*i*BA) sont présentées dans

le tableau 3.1 et sont respectivement dénommés mélanges A, B et C.

Les n -alcane n -heptane et n -dodécane sont décrits par le champ de force récemment développé [93], il est basé sur celui développé par Siu *et al.*[88] pour les longues chaînes d'hydrocarbures.

TABLE 3.1 – ^a Fraction molaire du monoamide, ^b Nombre de molécules de monoamide, ^c Nombre de molécules du n -alcane, ^d Densité des mélanges et ^e Fluctuation de la densité (écart-type). Les indices A, B et C identifient les mélanges : A (n -dodécane+DEHiBA), B (n -dodécane+DEHBA) et C (n -heptane+DEHiBA)

^a x_1	^b N_1	^c N_2	^d d_A	^e Δd_A	^d d_B	^e Δd_B	^d d_C	^e Δd_C
0	0	750	0.749	2.03E-03	0.749	2.03E-03	0.676	2.79E-03
0.10	83	750	0.763	1.81E-03	0.764	1.94E-03	0.716	2.35E-03
0.20	188	750	0.777	1.58E-03	0.778	1.66E-03	0.747	2.31E-03
0.30	322	750	0.790	1.62E-03	0.791	1.57E-03	0.771	1.92E-03
0.40	500	750	0.802	1.42E-03	0.803	1.26E-03	0.791	1.73E-03
0.50	750	750	0.811	1.22E-03	0.813	1.36E-03	0.807	1.41E-03
0.60	750	500	0.823	1.22E-03	0.824	1.27E-03	0.820	1.58E-03
0.70	750	322	0.832	1.29E-03	0.833	1.33E-03	0.832	1.56E-03
0.80	750	188	0.839	1.38E-03	0.840	1.11E-03	0.840	1.82E-03
0.90	750	83	0.848	2.14E-03	0.850	1.50E-03	0.848	2.54E-03
1	750	0	0.854	2.55E-03	0.855	2.18E-03	0.854	2.55E-03

Analyse des données

La méthode de simulation classique utilisée souffre du problème que les contributions de vibration, ainsi que celles de rotation dans le cas des atomes légers (H) sont potentiellement gelées en raison des effets quantiques. En effet, les fréquences propres de vibration ou de rotation peuvent être suffisamment élevées pour correspondre à des énergies supérieures à 300 K. Dans ce cas la température n'est pas suffisante pour que la limite classique soit atteinte pour tous les degrés de liberté. Seul un modèle quantique est alors réellement acceptable. À la limite, les modèles rigides qui bloquent ces contributions de vibration sont plus rigoureux que les modèles qui les prennent en compte au niveau classique. Dans ce contexte une attention particulière a été accordée à la précision des propriétés thermodynamiques de l'eau avec différents modèles [69, 102]. Une sous-estimation de l'entropie de l'eau de 20 % pour la contribution translationnelle et de 40 % pour la contribution rotationnelle est signalée par Pascal [69]. Après corrections quantiques, les valeurs d'entropie et de capacité calorifique obtenues sont proches des données expérimentales. Vega *et al.* [102] n'apporte qu'une correction de $3R$ à la capacité calorifique C_P qui correspond à la contribution vibratoire de l'eau $C_{P,vib}$. De telles corrections phénoménologiques ne sont pas validées pour les phases organiques. Ce problème est très délicat et compte tenu des fréquences de vibration des molécules, la mécanique quantique doit réellement être prise en compte pour décrire rigoureusement l'enthalpie due aux vibrations.

En fait, la situation n'est pas si mauvaise dans notre cas car nous ne nous intéressons qu'aux phénomènes de mélanges qui ne sont associés directement qu'aux forces intermoléculaires. Nous avons ainsi considéré que les vibrations intramoléculaires étaient indépendantes de la composition et qu'elles étaient donc constantes pendant la dilution. Dans le cadre de cette approximation, les termes intramoléculaires sont constants dans le processus et ils s'annulent dans les enthalpies de dilution et de solvation. En pratique, ils peuvent alors être supprimés pour le calcul de l'enthalpie totale. L'approximation classique ne pose donc pas de problème tant que l'influence des forces intermoléculaires ne perturbe pas trop les degrés de libertés quantiques de vibration.

Les énergies potentielle et cinétique ont été décrites dans le chapitre précédent, ainsi que les termes

intramoléculaire et intermoléculaires. Nous utilisons désormais les notations E pour les énergies à la place de U .

L'enthalpie pour chaque fraction molaire est alors calculée par

$$h(x) = E_{\text{tot}}(x) - E_{\text{intra}}(x) + PV(x) \quad (3.24)$$

La figure 3.2 est un exemple de ce traitement pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA). On remarque que l'énergie intermoléculaire est très faible et constante avec la fraction molaire en DEHiBA. Ce qui est confirmée par le fait qu'on observe à peu près la même pente pour $E_{\text{tot}}(x)$ et $E_{\text{intra}}(x)$.

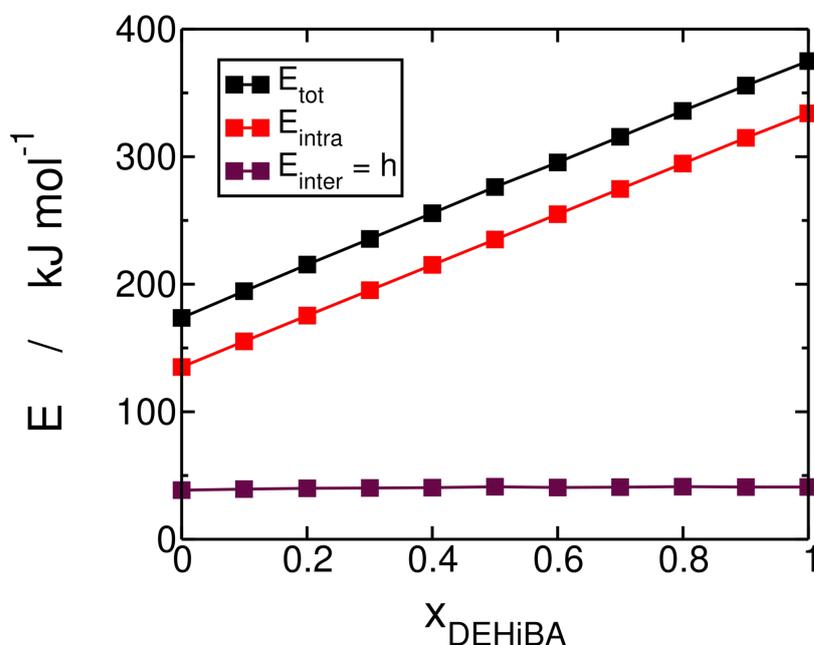


FIGURE 3.2 – Energies obtenues par calculs de dynamique moléculaire : Energie totale E_{tot} (carrés noirs), Energie intramoléculaire E_{intra} (carrés rouges) et Energie intermoléculaire E_{inter} correspondant à l'enthalpie calculée par l'équation 3.24.

3.4. Résultats et discussion

3.4.1 Enthalpie de dilution, enthalpie d'excès et enthalpie du mélange

La méthodologie consiste à combiner des expériences de calorimétrie isotherme de titration et des simulations de dynamique moléculaire de mélanges et de corps purs sur toute la gamme de fractions

molaires. Les données expérimentales nous permettent directement d'obtenir l'enthalpie de dilution pour laquelle nous présentons une représentation algébrique basée sur les travaux de *Redlich et Kister* [79]. Les données expérimentales sont donc ajustées par l'équation 3.20 pour $n = 0, 1, 2, 3$. Les simulations nous permettent d'obtenir l'enthalpie du mélange en fonction de la fraction molaire du monoamide à laquelle nous avons ajouté un terme linéaire à la représentation de l'enthalpie d'excès de *Redlich et Kister*. Les données simulées sont donc ajustées par l'équation 3.19 pour $n = 0, 1, 2, 3$. Pour tous les mélanges, nous calculons l'écart quadratique moyen entre les données simulées et expérimentales, dans un premier temps seulement dans la plage de mesure expérimentale, puis dans un second temps sur toute la plage de fraction molaire. Cette approche progressive nous permet, pour chaque expérience de dilution, de décider quel ordre de polynôme nous utilisons pour calculer l'enthalpie d'excès. Plus les mesures expérimentales sont étendues sur la gamme de fractions molaires, plus l'enthalpie d'excès que nous estimons sera proche de la réalité. Dans le cas contraire, cette grandeur sera surestimée. Nous présentons cette méthode complète à travers l'étude du système (*n*-dodécane+DEHiBA).

Mélange (*n*-dodécane+DEHiBA)

Comme mentionné ci-dessus, nous avons réalisé des expériences afin de diluer du DEHiBA avec du *n*-dodécane sur toute la fraction molaire, *i.e.*, de $x_{\text{DEHiBA}} = 1$ à $x_{\text{DEHiBA}} \rightarrow 0$ avec un pas de fraction molaire non constant, et les simulations de dynamique moléculaire correspondantes avec un pas de fraction molaire de $\Delta x_{\text{DEHiBA}} = 0,1$ (voir section 3.3.3 pour le protocole et voir Tableau 3.1 pour la composition et la densité des boîtes de simulation).

L'enthalpie de dilution du mélange (*n*-dodécane+DEHiBA) est représentée sur la figure 3.3. Les données expérimentales (carrés noirs) ne sont disponibles qu'entre x_{\min} et x_{\max} où $x_{\min} = 0,13$ et $x_{\max} = 0,97$. Les données brutes ont été ajustées à l'aide de l'équation 3.20 pour $n = 2$ (ligne rouge). Les autres courbes, obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire, seront décrites plus tard. Il n'est donc pas possible de calculer h^E directement en utilisant l'équation 3.21. Un ajustement des données a été nécessaire dans les intervalles où aucune donnée expérimentale n'a pu être obtenue. Les données ont été estimées par $y_1(x) = ax^2$ ($a = 9,82949 \text{ kJ mol}^{-1}$) dans l'intervalle $I_1 = [0; x_{\min}]$ et par $y_2(x) = ax^2 + bx + c$ ($a = 5,40127 \text{ kJ mol}^{-1}$, $b = -4,46562 \text{ kJ mol}^{-1}$ et

$c = 2,48854 \text{ kJ mol}^{-1}$) dans l'intervalle $I_2 = [x_{\max}; 1]$ (en fait, seul l'ajustement dans l'intervalle I_2 est nécessaire pour intégrer). Pour estimer l'enthalpie d'excès, deux méthodes ont été utilisées, *i.e.*, (i) la méthode directe en utilisant l'équation 3.21 et (ii) la méthode indirecte en ajustant les paramètres de l'équation 3.20 (avec $n = 3$), les paramètres de l'enthalpie de dilution et de l'enthalpie d'excès étant les mêmes. L'enthalpie d'excès du mélange (n -dodécane+DEHiBA) (voir figure 3.4) est positive

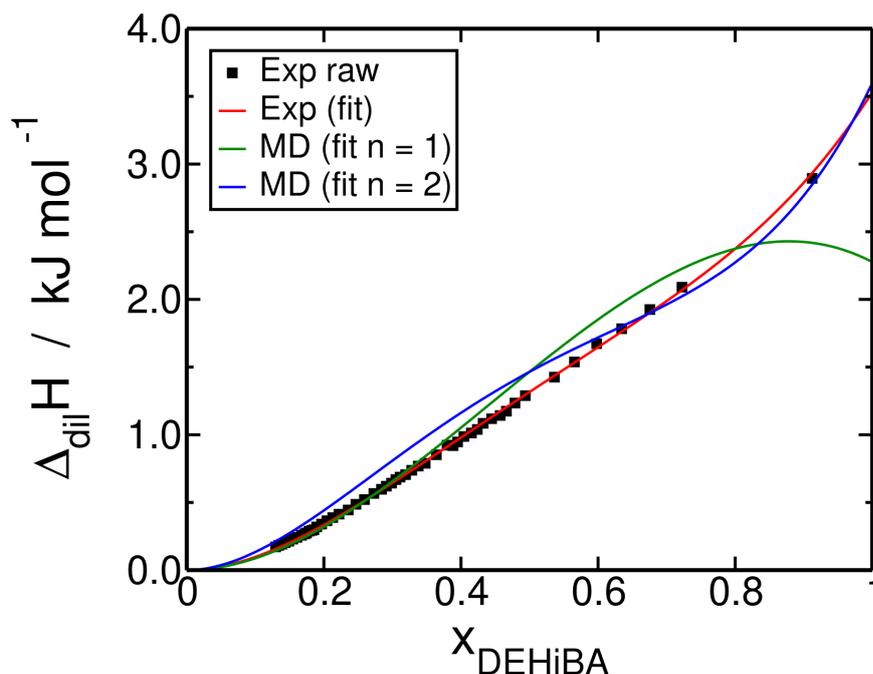


FIGURE 3.3 – Enthalpie de dilution en fonction de la fraction molaire en DEHiBA pour le mélange (n -dodécane+DEHiBA) obtenue expérimentalement (carrés noirs), ajustée à partir des données expérimentales brutes en utilisant $n = 2$ dans l'équation 3.20 (ligne rouge) et ajusté à partir des données brutes des simulations de dynamique moléculaire en utilisant $n = 1$ (ligne verte) et $n = 2$ (ligne bleue) dans l'équation 3.20.

(processus endothermique) sur toute la plage de fraction molaire pour (n -dodécane+DEHiBA) et le maximum se situe à $x = 0,42$. L'écart quadratique moyen est de $1,8 \text{ J mol}^{-1}$ pour un écart de $0,2 \%$ entre les deux méthodes. Quant à l'enthalpie de dilution, les courbes obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire, seront décrites plus loin. Les données brutes de simulations de dynamique moléculaire sont présentées sur la figure 3.5. Un ajustement des données brutes $h(x)$ à l'aide de l'équation 3.19 a permis d'obtenir une enthalpie molaire continue pour différentes valeurs n . Les courbes ajustées de $h(x)$ sont présentées dans la figure 3.5 (respectivement les lignes verte et bleue correspondent à des valeurs $n = 1$ et $n = 2$). À partir de ces courbes ajustées, nous avons calculé à la fois l'enthalpie d'excès (voir la figure 3.4) et l'enthalpie de dilution (voir la figure 3.3)

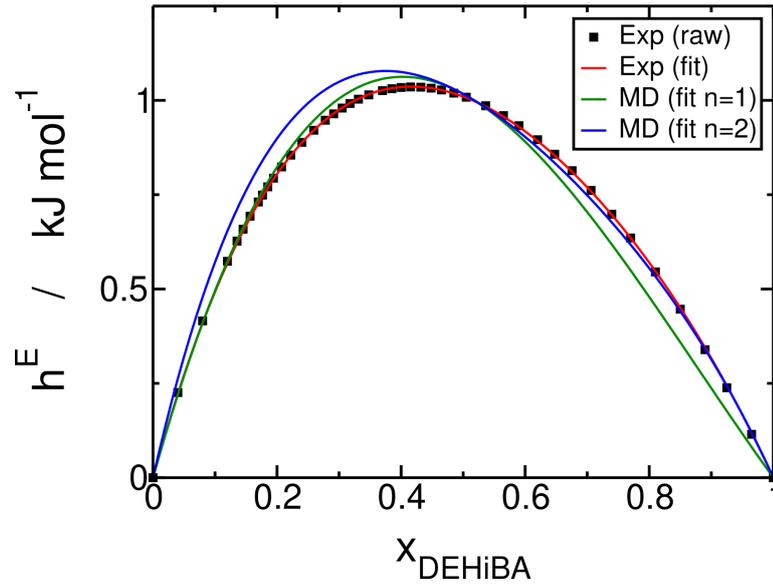


FIGURE 3.4 – Enthalpie d'excès en fonction de la fraction molaire en DEHiBA pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA) obtenue par intégration des données expérimentales brutes (carrés noirs), ajustée à partir des données expérimentales brutes en utilisant le modèle de *Redlich-Kister* avec $n = 2$ (ligne rouge), et ajustée à partir de l'enthalpie molaire brute $h(x)$ calculée par dynamique moléculaire en utilisant le modèle de *Redlich-Kister* avec $n = 1$ (ligne verte) et $n = 2$ (ligne bleue) (Eq. 3.18).

avec les mêmes paramètres a_k (énumérés dans le tableau 1 de l'annexe A.1). Pour ces deux quantités enthalpiques, les valeurs simulées sont proches des valeurs expérimentales. Les écarts quadratiques moyens calculés entre l'enthalpie molaire d'excès expérimentale ajustée obtenue et l'enthalpie molaire d'excès simulée obtenue par ajustement du modèle *Redlich-Kister* sont respectivement de 47 J mol^{-1} pour $n = 1$ et 48 J mol^{-1} pour $n = 2$. Dans les deux cas, l'écart est de 6,8 %. Les calculs de dynamique moléculaire nous permettent donc d'obtenir une enthalpie d'excès très proche des valeurs expérimentales. Il est à noter que les deux courbes d'enthalpie de dilution prédites par les deux équations de *Redlich-Kister* diffèrent davantage que les deux courbes d'enthalpie d'excès sur lesquelles elles ont été ajustées. Ceci provient de la dérivation qui induit du bruit dans les courbes. Nous montrons que la DM et les expériences sont cohérentes, mais que la précision des simulations de DM n'atteint pas la précision expérimentale à cause de la précision des simulations. Enfin, nous avons estimé l'enthalpie molaire du mélange expérimental en ajoutant le terme idéal calculé par dynamique moléculaire à l'enthalpie d'excès calculée par ajustement à partir des données expérimentales brutes (ligne rouge sur la figure 3.4). Cette estimation de l'enthalpie du mélange donne de bons résultats. Les écarts quadratiques moyens sont les mêmes que ceux de l'enthalpie d'excès. Cependant, l'écart est de 0,11 %. Les paramètres ajustés pour les données expérimentales et simulées ainsi que les écarts quadratiques

moyens entre les données expérimentales et les données simulées par dynamique moléculaire pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA) sont respectivement disponibles dans les tableaux A.1 et A.2. Le

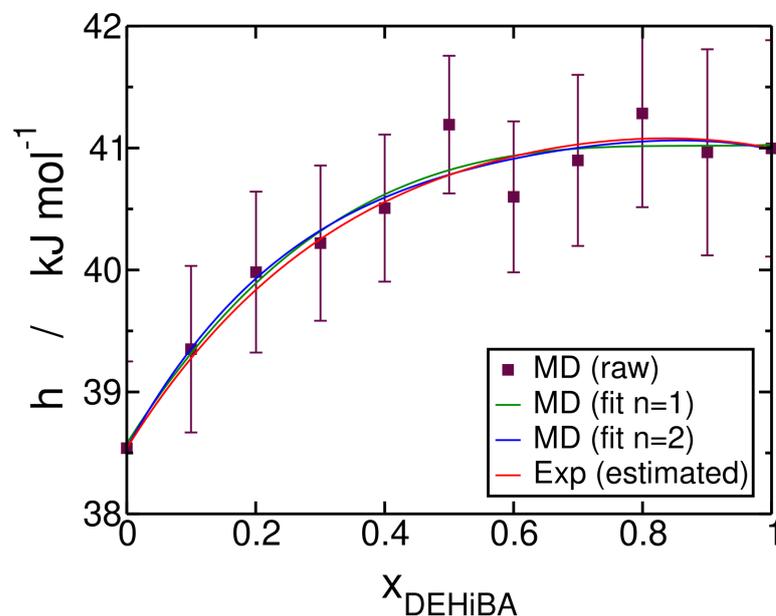


FIGURE 3.5 – Enthalpie molaire en fonction de la fraction molaire en DEHiBA pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA) calculée à partir des données brutes de dynamique moléculaire (carrés marrons), obtenue par ajustement de l'équation 3.19 avec $n = 1$ (ligne verte) et $n = 2$ (ligne bleue), et obtenue expérimentalement (ligne rouge) en ajoutant le terme idéal calculé par l'enthalpie molaire excédentaire obtenue en ajustant les paramètres (ligne rouge de la Fig. 3.4)

tableau A.3 présente les critères de validation permettant de déterminer quel ajustement des données de dynamique moléculaire permet de reproduire les données expérimentales. Le premier critère défini est la valeur limite de l'enthalpie de dilution lorsque $x_{\text{DEHiBA}} \rightarrow 1$. Dans ce premier cas, la valeur limite expérimentale est plus proche des données de dynamique moléculaire pour $n = 2$ (35 % pour $n = 1$ et 1,9 % pour $n = 2$). Le second critère utilisé est la coordonnée $(x_{\text{DEHiBA}}, \Delta_{\text{dil}}H)$ correspondant à l'intersection de l'enthalpie de dilution et de l'enthalpie d'excès (lorsque l'enthalpie d'excès est maximale, la dérivée est nulle). Dans ce cas, les coordonnées expérimentales $(x_{\text{DEHiBA}}, \Delta_{\text{dil}}H)$ sont en meilleur accord avec les données de dynamique moléculaire pour $n = 1$ (différence de 4,8 % pour x_{DEHiBA} et 2,5 % pour $\Delta_{\text{dil}}H$). Néanmoins, la différence entre les données expérimentales et de dynamique moléculaire pour $n = 2$ n'est pas très importante, elle est seulement de 9,5 % pour x_{DEHiBA} et de 3,9 % pour $\Delta_{\text{dil}}H$. En conclusion, pour représenter l'enthalpie de dilution, l'ajustement $n = 2$ est plus représentatif des données expérimentales et dans le cas de l'enthalpie d'excès, l'ajustement $n = 1$ est le plus représentatif. Pour comparer les mélanges, nous prendrons dans tous les cas les ajustements

pour $n = 2$ pour les simulations de dynamique moléculaire.

Mélange (*n*-dodécane+DEHBA)

Comme nous l'avons déjà fait pour les mélanges (*n*-dodécane+DEHBA), nous avons mené des expériences pour diluer le DEHBA par le *n*-dodécane uniquement sur une petite plage de fraction molaire $0,15 < x < 0,33$ et les simulations de dynamique moléculaire correspondantes avec un pas de fraction molaire de $\Delta x_{\text{DEHBA}} = 0,1$ (voir la section 3.3.3 pour le protocole et voir le tableau 3.1 pour la composition et la densité des boîtes de simulation).

La figure 3.6 montre l'enthalpie de dilution en fonction de la fraction molaire de DEHBA. L'autre courbe (courbe verte), obtenue à partir des simulations de dynamique moléculaire, sera décrite ultérieurement.

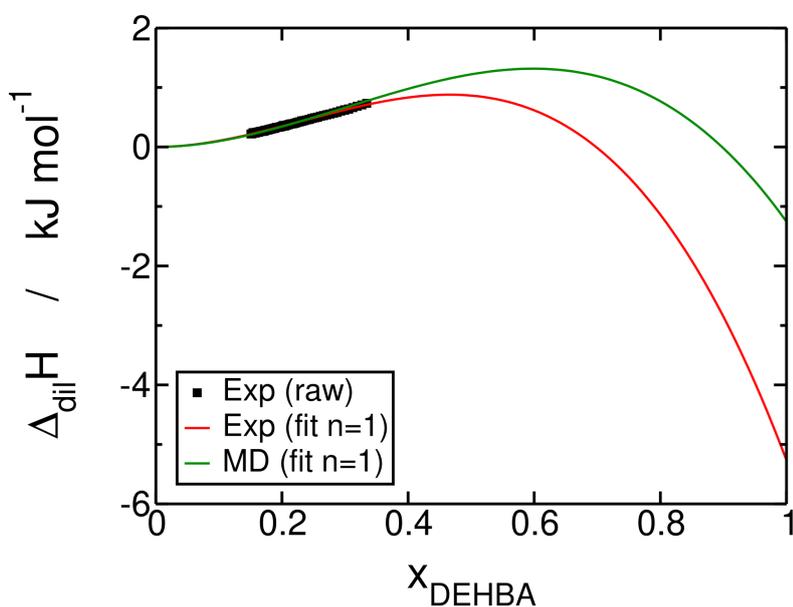


FIGURE 3.6 – Enthalpie de dilution en fonction de la fraction molaire de DEHBA pour le mélange (*n*-dodécane+DEHBA) obtenue expérimentalement (carrés noirs), ajustée à partir des données expérimentales brutes en utilisant $n = 1$ dans l'Equation 3.20 (ligne rouge), et ajustées à partir des données brutes des simulations de dynamique moléculaire en utilisant $n = 1$ (ligne verte) dans l'équation 3.20.

Les données brutes de dynamique moléculaire sont présentées sur la figure A.4 sur l'annexe A. Un ajustement des données brutes $h(x)$ de l'équation 3.19 a permis d'obtenir une enthalpie molaire continue pour différentes valeurs de n . Une seule courbe ajustée de $h(x)$ est présentée sur la figure A.4

de l'annexe A (la ligne verte correspond à la valeur $n = 1$). À partir de cette courbe ajustée, nous avons calculé l'enthalpie d'excès (voir figure 3.10) et l'enthalpie de dilution (voir figure 3.6) avec les mêmes paramètres a_k . L'écart quadratique moyen est de 10 J mol^{-1} pour un écart de 2,5 % entre l'enthalpie de dilution expérimentale et celle ajustée à partir des points de dynamique moléculaire (pour $n = 1$). Les simulations nous permettent d'obtenir l'enthalpie du mélange en fonction de la fraction molaire en monoamide pour laquelle nous avons ajouté un terme linéaire à la représentation de l'enthalpie d'excès de *Redlich et Kister*.

Nous avons estimé l'enthalpie molaire du mélange par expérience et l'avons comparée à celle calculée par des simulations de dynamique moléculaire. Pour ce faire, nous avons ajouté le terme linéaire calculé par dynamique moléculaire à l'enthalpie d'excès expérimentale calculée avec les mêmes paramètres a_k que pour l'enthalpie de dilution ajustée (ligne rouge dans la figure 3.6). L'écart quadratique moyen est de 1460 J mol^{-1} pour un écart de 2,3 % entre l'enthalpie de dilution expérimentale ajustée (ligne rouge sur la figure 3.6) et celle obtenue par dynamique moléculaire (ligne verte dans la figure 3.6) (les deux pour $n = 1$). L'accord entre ces courbes est donc très bon. Nous avons également calculé l'enthalpie d'excès du mélange (n -dodécane + DEHBA) à partir de la dynamique moléculaire et l'avons comparée à l'enthalpie d'excès du mélange (n -dodécane+DEHiBA) (figure 3.10). Nous avons déterminé que pour ces molécules extractantes diluées dans du n -dodécane, l'enthalpie d'excès était supérieure d'environ 423 J mol^{-1} en faveur du mélange avec la ramification isobutyle (DEHiBA). L'enthalpie d'excès est positive (processus endothermique) sur toute la plage de fraction molaire pour le mélange (n -dodécane + DEHiBA) et le maximum est situé à $x_{\text{DEHiBA}} = 0,4$ tandis que pour le mélange (n -dodécane + DEHBA) elle est positive (processus endothermique) jusqu'à $x_{\text{DEHBA}} = 0,8$ puis change de signe et le maximum est situé à $x_{\text{DEHBA}} = 0,29$. Nous avons également observé que l'allure des courbes d'enthalpie d'excès est asymétrique, le maximum étant déplacé vers les mélanges ayant le plus faible volume molaire. Ce comportement a déjà été signalé par Grauer *et al.* [40] et Fenby *et al.* [30].

Mélange (*n*-heptane+DEHiBA)

Nous avons réalisé des expériences pour diluer le DEHiBA avec un autre *n*-alcane, le *n*-heptane, seulement sur une petite plage de fraction molaire $0,09 < x < 0,39$ (en raison de la volatilité du *n*-heptane, les mesures expérimentales n'ont pas pu être réalisées sur une large gamme de fraction molaire) et des simulations de dynamique moléculaire avec deux champs de force : le premier a été décrit par Chen *et al.* [18] et le second a été décrit par Sukhbaatar *et al.* [93]. Quant au mélange (*n*-dodécane + DEHiBA), nous avons estimé les données manquantes par $y_1(x) = ax^2 + bx$ ($a = 1368,3 \text{ J mol}^{-1}$, $b = 1139,2 \text{ J mol}^{-1}$) dans l'intervalle $I_1 = [0; x_{min}]$ et par $y_2(x) = a + b \ln(x)$ ($a = 543,13 \text{ J mol}^{-1}$ et $b = 182,7 \text{ J mol}^{-1}$) dans l'intervalle $I_2 = [x_{min}; 1]$. L'enthalpie expérimentale a ensuite été calculée par intégration (par l'équation 3.19). Nous avons utilisé cette valeur d'enthalpie d'excès pour estimer l'enthalpie molaire expérimentale du mélange (voir ligne rouge sur la figure 3.8). L'accord avec l'enthalpie du mélange simulé est très bon (l'écart est seulement de 0,73 %). L'enthalpie de dilution calculée à partir du premier champ de force est positive sur toute la fraction molaire, tandis que celle calculée à partir du second champ de force change de signe pour $x_{\text{DEHiBA}} = 0,56$ (Figure 3.7). Une concordance des deux champs de force peut être observée pour les fractions molaires les plus faibles en DEHiBA. L'écart quadratique moyen entre les données expérimentales et les données simulées est de 12 J mol^{-1} pour le premier champ de force et de 17 J mol^{-1} pour le second champ de force dans la plage de mesure. Nous constatons dans cette plage de mesure que le premier champ de force donne des résultats plus proches des expériences que le second, mais la différence entre les deux champs de force n'est réellement significative qu'au-delà de la plage de mesure (voir la figure 3.7).

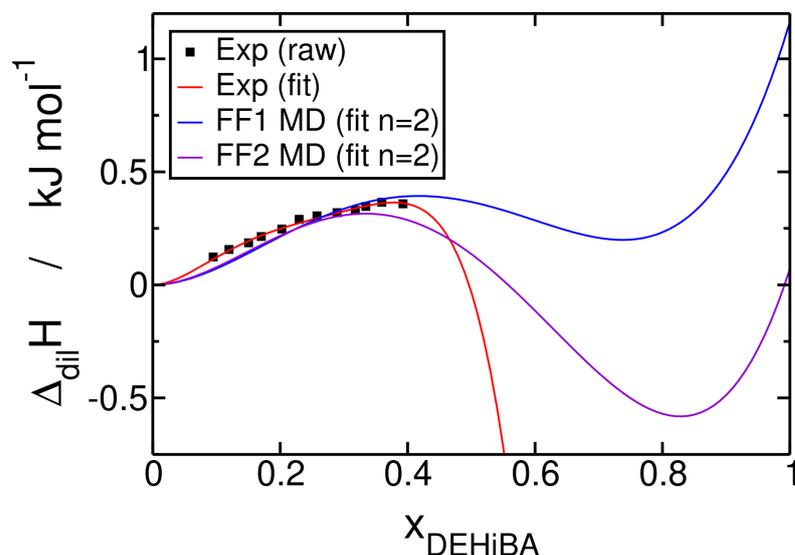


FIGURE 3.7 – Enthalpie de dilution en fonction de la fraction molaire de DEHiBA pour le mélange (*n*-heptane+DEHiBA) obtenue expérimentalement (carrés noirs), ajusté à partir des données brutes des simulations de dynamique moléculaire en utilisant $n = 2$ dans l'équation 3.20 avec le premier champ de force (ligne bleue) et le second (ligne violette) champ de force.

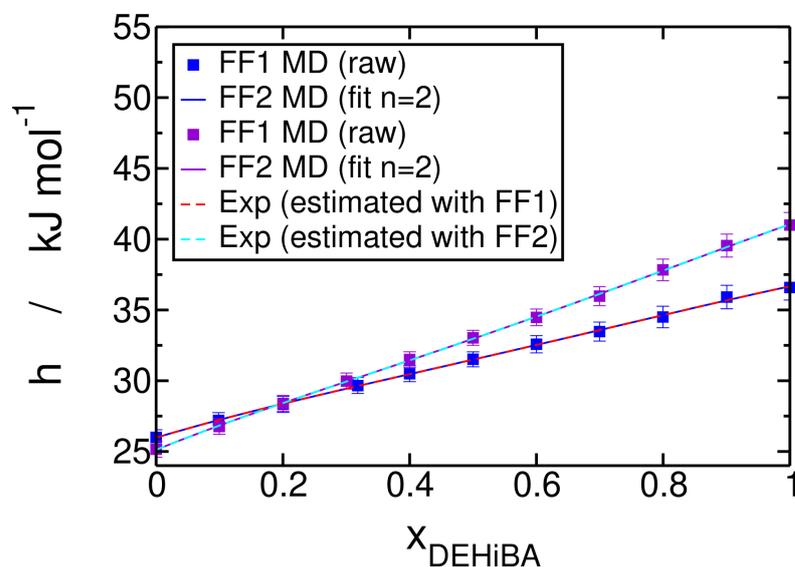


FIGURE 3.8 – Enthalpie molaire en fonction de la fraction molaire en DEHiBA pour le mélange (*n*-heptane+DEHiBA) calculée à partir des données brutes de dynamique moléculaire (respectivement les carrés bleus et violets pour le premier et le second champ de force correspondant aux données brutes), obtenue par ajustement de l'équation 3.19 avec $n = 2$ (respectivement les lignes bleues et violettes pour le premier et le second champ de force) et obtenue expérimentalement (respectivement les lignes pointillées rouges et cyan pour le premier et le second champ de force) en ajoutant le terme idéal calculé par les simulations de dynamique moléculaire à l'enthalpie excédentaire expérimentale obtenue par intégration.

3.4.2 Coordination autour des molécules extractantes

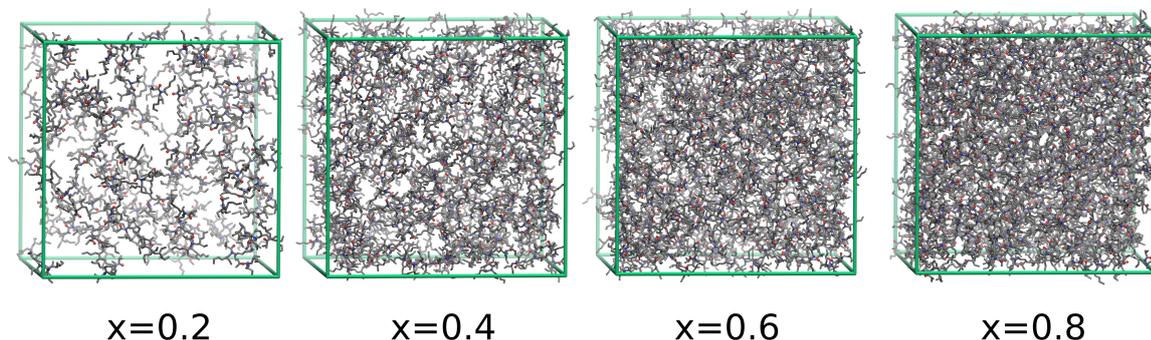


FIGURE 3.9 – Aperçus des molécules de DEHiBA dans des mélanges binaires avec *n*-dodécane pour différentes fractions molaires de DEHiBA (les molécules de *n*-dodécane ne sont pas représentées).

Une méthode pour déterminer si les molécules extractantes s’auto-associent consiste à calculer les nombres de coordination à partir de l’intégrale de la fonction de distribution radiale $g(r)$. L’atome de carbone C_{carb} de la fonction carbonyle a été choisi pour caractériser la coordination dans tous les mélanges. La fonction $g(r)$ a donc été déterminée entre deux atomes C_{carb} (figure A.2 sur l’annexe A). La figure 3.9 montre les instantanés des boîtes de simulation (seules les molécules de DEHiBA sont représentées) en fonction de la fraction molaire en DEHiBA sur le mélange (*n*-dodécane + DEHiBA). Les figures A.5, A.6 et A.7 montrent les fonctions de distribution radiale $g(r)$ entre deux atomes de carbone C_{carb} des molécules extractantes pour différentes fractions molaires en extractant, respectivement pour les mélanges (*n*-dodécane+DEHiBA), (*n*-dodécane+DEHBA) et (*n*-heptane+DEHiBA). L’absence d’agrégation est cohérente avec les études expérimentales précédentes pour le système (*n*-heptane+DEHiBA) [31]. Pour les mélanges contenant du DEHiBA, un premier pic insignifiant peut être observé à environ 4 Å et un second pic à environ 6 Å. Pour le mélange contenant du DEHBA, on observe un premier pic significatif à 6 Å. En tout état de cause, l’augmentation de la fraction molaire n’augmente pas de manière significative la coordination entre les molécules extractantes et la distance par rapport au premier pic de $g(r_{C_{\text{carb}}-C_{\text{carb}}})$. On peut en conclure qu’aucun agrégat de molécules extractantes n’est formé. Cela n’exclut pas une clusterisation du mélange dans lequel les densités locales sont différentes par rapport à la densité macroscopique mais où l’agrégation globale est faible. Ce résultat est cohérent avec les précédents travaux [31]

3.4.3 Décomposition des contributions

Auparavant, nous avons présenté une méthode permettant de déterminer les enthalpies d'excès, soit par expérience à partir de l'enthalpie de dilution, soit par simulation de dynamique moléculaire à partir de l'enthalpie du mélange. Nous avons également pu déterminer l'ordre de grandeur des enthalpies d'excès de nos mélanges. La figure 3.10 montre l'enthalpie d'excès en fonction de la fraction molaire en monoamide, pour le mélange (*n*-dodécane + DEHiBA) (ligne rouge), pour le mélange (*n*-dodécane + DEHBA) (ligne verte) et pour le mélange (*n*-heptane + DEHiBA) (ligne bleue). Il est donc possible de classer ces mélanges par ordre croissant (*n*-heptane + DEHiBA) < (*n*-dodécane + DEHBA) < (*n*-dodécane + DEHiBA). Dans cette section, nous présentons une décomposition énergétique de l'enthalpie d'excès.

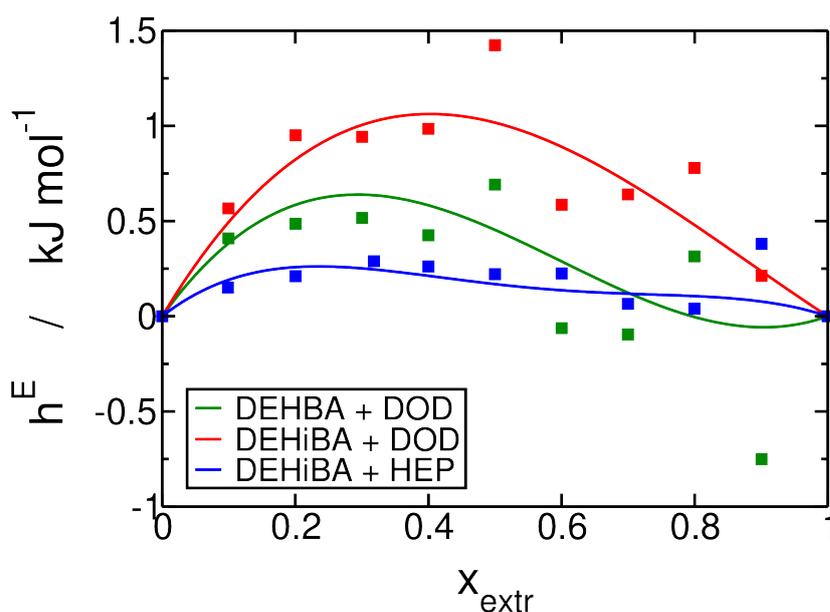


FIGURE 3.10 – Enthalpie d'excès en fonction de la fraction molaire en monoamide pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA) (ligne rouge), pour le mélange (*n*-dodécane+DEHBA) (ligne verte) et pour le mélange (*n*-heptane+DEHiBA) (ligne bleue), les carrés représentent l'enthalpie d'excès brute obtenue par dynamique moléculaire respectivement pour les trois mélanges

Les propriétés d'une molécule sont déduites en additionnant les propriétés des différents groupes fonctionnels qui la composent, c'est le concept de contribution des groupes (UNIQUAC [1], UNIFAC [32], DISQUAC [36, 35]). De même, pour les mélanges binaires (*n*-alcane + monoamides), il est possible de décomposer les contributions liées à l'interaction entre les différentes espèces qui la composent : monoamide/monoamide, *n*-alcane/*n*-alcane et *n*-alcane/monoamide. En pratique, les

interactions monoamide/moamide et n -alcane/ n -alcane sont facilement accessibles et l'interaction n -alcane/moamide est déduite par calcul. Pour ce faire, l'interaction entre les molécules de monoamides est déterminée par simulation en retirant les molécules de n -alcane du système et l'interaction entre les molécules de n -alcane est déterminée en retirant les molécules de moamide du système pour chaque fraction molaire ($0,1 < x < 0,9$), de sorte que les coordonnées des molécules dans ces nouvelles configurations soient les mêmes que celles du mélange. Le comportement de ces configurations est simulé pour une seule étape de simulation (1000 fs) et cela nous permet de calculer l'enthalpie molaire entre les molécules de monoamides, $h_{MM}(x)$, et l'enthalpie molaire entre les molécules de n -alcane, $h_{AA}(x)$. Le terme d'interaction croisée entre les monoamides et les molécules de n -alcane, $h_{AM}(x)$, est obtenu par différence entre l'enthalpie totale et les enthalpies $h_{MM}(x)$ et $h_{AA}(x)$

$$h_{AM}(x) = h(x) - h_{MM}(x) - h_{AA}(x) \quad (3.25)$$

En pratique, l'enthalpie d'excès $h^E(x)$ a déjà été déterminée précédemment. Pour déterminer $h_{MM}^E(x)$ et $h_{AA}^E(x)$, les enthalpies $h_{MM}(x)$ et $h_{AA}(x)$ sont ajustées de la même manière que pour l'enthalpie du mélange (Eq. 3.19) et pour le même ordre polynomial n ($n = 1$ pour les mélanges avec du n -dodécane et $n = 2$ pour les mélanges avec du n -heptane).

Enfin, l'enthalpie d'excès du terme croisé est calculée par

$$h_{AM}^E(x) = h^E(x) - h_{MM}^E(x) - h_{AA}^E(x) \quad (3.26)$$

La décomposition de l'énergie représentant les différentes enthalpies d'excès pour le système (n -dodécane + DEHiBA), (n -dodécane + DEHBA) et (n -heptane + DEHiBA) est présentée sur la figure 3.11.

Les contributions négatives sont favorables et les contributions positives sont défavorables. Dans ce travail, le mélange (n -heptane + DEHBA) n'a pas été étudié. Mais la comparaison des résultats obtenus pour les autres mélanges a montré que l'enthalpie d'excès est d'autant plus élevée (et positive) que le n -alcane a une longue chaîne et que le moamide a une ramification *isobutyle*. Cette enthalpie d'excès

peut donc être classée dans l'ordre suivant : $(n\text{-dodécane} + \text{DEHiBA}) > (n\text{-dodécane} + \text{DEHBA}) > (n\text{-heptane} + \text{DEHiBA})$.

Les contributions n -alcanes/ n -alcanes sont > 0 . L'enthalpie d'excès correspondante peut être classée dans l'ordre suivant : $(n\text{-heptane} + \text{DEHiBA}) > (n\text{-dodécane} + \text{DEHBA}) > (n\text{-dodécane} + \text{DEHiBA})$. Bothorel *et al.* ont supposé que les mélanges contenant des n -alcanes à chaîne courte (n -heptane) avaient une orientation moléculaire inférieure à celle des mélanges contenant des n -alcanes à chaîne longue (n -dodécane) [9]. Dans les mélanges, les molécules de n -alcanes ont une orientation moléculaire différente de celle des molécules des solutions pures. Comme cette contribution est d'autant plus défavorable que la longueur de la chaîne du n -alcane (et du monoamide à ramification butyle) est courte, il est possible de lier une contribution moins favorable à un mélange contenant un n -alcane à longue chaîne.

Les contributions monoamides/monoamides sont < 0 et peuvent être classées selon l'ordre suivant : $(n\text{-heptane} + \text{DEHiBA}) < (n\text{-dodécane} + \text{DEHBA}) < (n\text{-dodécane} + \text{DEHiBA})$. Schwabe *et al.* ont étudiés qualitativement l'enthalpie d'excès des mélanges (n -hexane + TiBP) et (n -hexane + TBP) [83]. La conclusion de ces travaux était que l'enthalpie d'excès était plus élevée en faveur du mélange avec le TiBP. Le même type de comportement a été signalé avec d'autres molécules [98, 99] et on pense qu'il est dû à la capacité des molécules contenant une ramification *isobutyle* à désorienter plus efficacement les molécules de n -alcanes qui ont une orientation moléculaire. Comme cette contribution est plus favorable lorsque la longueur de la chaîne est courte et que le monoamide possède une ramification butyle, il est possible de lier une contribution moins favorable à un mélange contenant un n -alcane à longue chaîne et un monoamide à ramification *isobutyle*.

Les contributions n -alcane/monoamide sont > 0 et peuvent être classées ainsi : $(n\text{-dodécane} + \text{DEHiBA}) > (n\text{-dodécane} + \text{DEHBA}) > (n\text{-heptane} + \text{DEHiBA})$. Elles sont d'autant plus défavorables que la longueur de la chaîne du n -alcane augmente et que le monoamide possède une ramification *isobutyle*. Cela corrobore les observations précédentes : les mélanges contenant des n -alcanes à longue chaîne et des monoamides à ramification *isobutyle* s'écartent davantage de l'idéalité que les mélanges contenant des n -alcanes à courte chaîne, qui sont plus idéaux.

Globalement, les enthalpies d'excès totales sont telles que ces mélanges ne sont énergétiquement

pas très différents des solutions ordinaires. Néanmoins, la répartition détaillée entre les deux espèces représentée sur la figure 3.11 mène à des conclusions différentes. Il n'y a pas de symétrie entre les deux composants. Dans tous les cas, on obtient une attraction importante entre les extractants puisque l'enthalpie de mélange correspondante est négative.

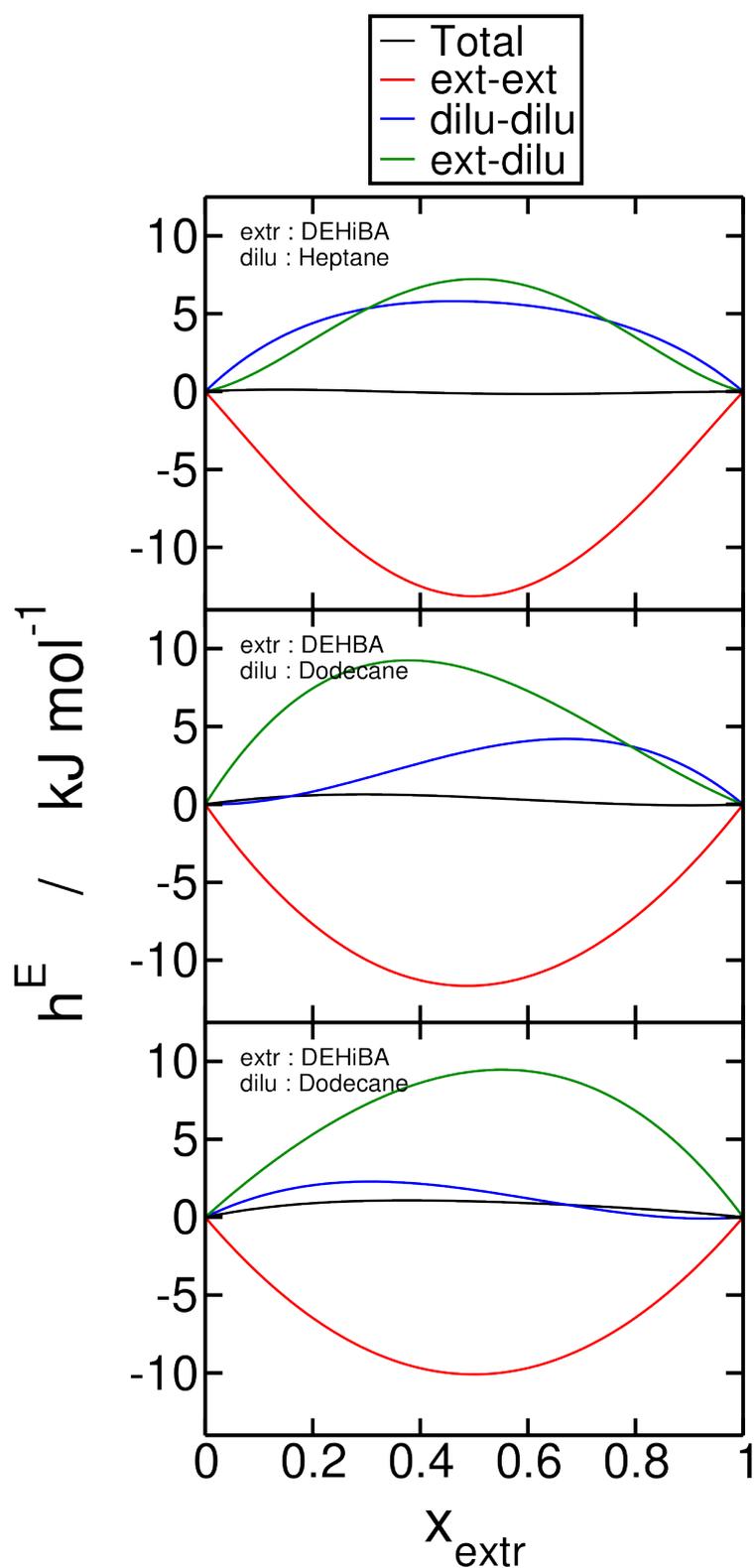


FIGURE 3.11 – Décomposition de l'enthalpie d'excès. Pour chacun des mélanges binaires étudiés, l'enthalpie d'excès est décomposée en différents terme : en noir, l'enthalpie d'excès totale, en rouge, l'interaction monoamide/monoamide, en bleu l'interaction n -alcane/ n -alcane et en bleu l'interaction monoamide/ n -alcane

3.5. Conclusion

Pour ces molécules extractantes diluées dans du *n*-dodécane, l'enthalpie d'excès est supérieure d'environ 423 J mol^{-1} en faveur du mélange avec la ramification *isobutyle* (DEHiBA). Ce comportement a été décrit dans les mélanges (*n*-alcanes+haloalcanes) [98, 99] et (*n*-alcane + extractant organophosphoré) [49, 97, 83]. En effet, l'enthalpie d'excès des mélanges (*n*-alcane + *terbutylchloride*) est toujours supérieure à celle des mélanges (*n*-alcane + 1-*chlorobutane*) et celle du système (*n*-hexane + TiBP) est toujours supérieure à celle du système (*n*-hexane + TBP). L'étude des fonctions de distribution radiale a montré que les molécules de N,N-dialkylamides ne s'auto-associent pas contrairement aux extractants organophosphorés neutres [97, 85]. Le caractère endothermique du mélange (*n*-dodécane + DEHiBA) serait donc dû uniquement à l'interaction physique entre les molécules. Avec la comparaison de ces deux mélanges binaires, il semblerait que l'asymétrie de l'enthalpie d'excès soit due à une différence significative entre les volumes molaires des composants du mélange, comme le rapporte Fenby [30]. Néanmoins, cette asymétrie est faible et les mélanges ne sont pas très différents des solutions ordinaires. L'étude du système (*n*-heptane + DEHiBA) a permis de voir l'influence du champ de force sur les grandeurs thermodynamiques calculées. Une condition nécessaire pour une bonne estimation des enthalpies d'excès, de dilution et du mélange est de disposer d'un champ de force très précis permettant une bonne évaluation des propriétés énergétiques des composés purs.

Globalement, la méthodologie présentée ici confirme que le champ de force est en mesure de décrire avec précision les enthalpies d'excès dans ces mélanges. Comme nous l'avons déjà mentionné, il s'agit d'un élément important car l'enthalpie est directement liée au champ de force simulé. La méthodologie proposée ici peut être appliquée à tout mélange pour lequel de telles expériences sont possibles. Ainsi, la calorimétrie semble être une méthode de choix pour relier les expériences et la modélisation moléculaire dans ces mélanges liquides complexes, et les développements expérimentaux pourraient bénéficier d'une comparaison plus fréquente. La calorimétrie est donc probablement l'une des premières méthodes à être utilisée pour coupler les simulations et les expériences puisqu'elle permet de valider directement le terme intermoléculaire du champ de force.

Néanmoins, si l'intérêt de l'enthalpie vient du fait qu'elle est une grandeur moyenne directe représentant les interactions sur les configurations moléculaires, cela constitue aussi ses limites car la méthode

ne donne pas d'information directe sur l'organisation du système. Par exemple, si les variations d'enthalpie semblent simplement refléter des règles de mélange similaires aux solutions ordinaires, cela ne signifie pas qu'une certaine agrégation n'a pas lieu. Ce phénomène entropique ne modifie en fait que marginalement l'enthalpie, en modifiant le voisinage de chaque molécule. L'étude complète des phénomènes présents dans l'extraction nécessite donc en tout état de cause de prendre en compte ces phénomènes d'organisation, notamment en présence d'ions métalliques. Dans ce cas, le couplage entre la simulation et l'expérience pourrait mettre en œuvre d'autres techniques plus sensibles à la structure du milieu.

Chapitre 4

Etude de la phase aqueuse à différentes concentrations en nitrate d'uranyle

4.1. Introduction

Lors de l'extraction de l'uranium par extraction liquide-liquide, le nitrate d'uranyle est extrait de la phase aqueuse vers la phase organique. Ce phénomène d'extraction induit un appauvrissement de la phase aqueuse en nitrate d'uranyle et peut être considéré comme une dilution. Les expériences d'extraction réalisées concernaient une phase aqueuse dont la concentration en U(VI) variait de 0,2 mol L⁻¹ à 0,03 mol L⁻¹.

C'est pourquoi, afin de mettre en oeuvre une méthodologie sur des systèmes simples les interactions intermoléculaires dans les mélanges binaires (*n*-alcanes+N,N-dialkylamides) utilisés dans l'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle ont été étudiées dans le **Chapitre 3**. Nous avons combiné des expériences de microcalorimétrie isotherme de titration et des simulations de dynamique moléculaire

et développé une méthodologie pour relier les grandeurs mesurées et simulées, ce qui a permis de combler le fossé entre ces deux techniques.

Dans ce chapitre, nous proposons donc d'appliquer la même méthode que celle développée pour les mélanges binaires (*n*-alcanes+N,N-dialkylamides) aux mélanges binaires et ternaires en solution aqueuse. Le développement d'une méthode pour les mélanges multiconstituants passe nécessairement par l'étude de systèmes ternaires pour lesquels nous avons des données expérimentales de calorimétrie. C'est pourquoi, nous avons choisi l'étude des phases aqueuses chargées en uranium, avant d'étudier les phases organiques chargées en uranium, pour lesquelles, nous n'avons pas de données expérimentales.

Alors que l'étude des systèmes binaires organiques a été possible dans toute la gamme de composition - les deux composants purs étant liquide - l'étude des solutions contenant des électrolytes paraît plus délicate.

Nous avons étudié des solutions électrolytiques de sels de nitrate de lithium et d'uranyle. Les ions seuls à dilution infinie dans l'eau, les solutions binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) et ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) ainsi que les solutions ternaires ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) à une concentration constante de 2,88M en LiNO_3 ont été simulés par dynamique moléculaire. Par contre, seule la solution ternaire a été étudiée par microcalorimétrie. Ce travail a permis d'obtenir les coefficients de diffusion des ions dans l'eau à 25°C, les enthalpies de dilution et les enthalpies molaires partielles. En outre, nous avons comparé la capacité calorifique du nitrate de lithium obtenue par simulation à celle de la littérature et étudié la structure (et donc le nombre d'hydratation des ions) des solutions aqueuses (seulement au delà de la limite de saturation pour les solutions binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) et ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$)).

La confrontation de nos résultats de dynamique moléculaire avec nos expériences d'ITC et les données de la littérature, qu'il s'agisse de propriétés dynamiques, structurales ou thermodynamiques permettent de vérifier la justesse du champ de force.

4.2. Théorie

4.2.1 Expression de l'enthalpie du mélange

Dans le cas des mélanges organiques non chargés en électrolytes, l'enthalpie molaire du mélange peut être ajustée par l'équation 3.19. Dans le cas des solutions contenant des électrolytes, les termes de la composante linéaire ne sont plus identifiables aux enthalpies molaires des corps purs h_1^* et h_2^* . En effet, il correspondrait pour le soluté à l'électrolyte liquide pur à basse température, état thermodynamiquement instable étant donné qu'il cristallise. En outre, nous sommes ici particulièrement intéressés au domaine des solutions où la concentration en soluté reste dans tous les cas minoritaire par rapport à celle du solvant. Les solutions n'ont donc pas été simulées pour des fractions molaires en soluté avoisinant $x_B \approx 1$ et nous n'avons pas cherché à estimer précisément h_B^* . Par contre, l'enthalpie molaire partielle du solvant (eau pure **W** dans le cas des binaires, **S** dans les autres cas) $h_{W \text{ ou } S}^*$ est identifiable au terme B_1 . L'équation 3.19 doit donc être réécrite pour les solutions chargées en électrolytes et doit être vue comme un simple développement polynomial en $x = x_B$ dans lequel la composante principale linéaire est mise de côté. Alors, l'enthalpie molaire du mélange, pour les phases chargées en électrolytes, valable uniquement pour de faibles fractions molaires $x = x_B$ s'écrit

$$h(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k + [xB_0 + (1-x)B_1] \quad (4.1)$$

Afin d'estimer plus finement les grandeurs thermodynamiques, nous procédons à un traitement des données légèrement différent de celui retenu pour les phases organiques sans électrolytes. En effet, l'enthalpie molaire obtenue étant très linéaire, afin de décider du meilleur ajustement, la composante linéaire principale doit être retirée pour mieux visualiser les différences entre les courbes. Tout d'abord, les points bruts de l'enthalpie molaire calculée par dynamique moléculaire sont ajustés par un terme linéaire

$$h_{TL}(x) = xC_0 + (1-x)C_1 \quad (4.2)$$

Ensuite, cette composante linéaire est retirée aux points bruts $h(x)$

$$h_R(x) = h(x) - h_{TL}(x) \quad (4.3)$$

Enfin, les points restants $h_R(x)$ sont ajustés par l'équation

$$h_R(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k + [xL_0 + (1-x)L_1] \quad (4.4)$$

Dans l'équation 4.1, les termes B_0 et B_1 peuvent être identifiés par

$$B_0 = C_0 + L_0, \quad (4.5a)$$

$$B_1 = C_1 + L_1, . \quad (4.5b)$$

Les autres grandeurs thermodynamiques seront décrites dans les paragraphes suivants.

4.2.2 Expression de l'enthalpie de dilution en phase aqueuse

Cas des mélanges binaires

Considérons tout d'abord le cas des solutions binaires aqueuses. Dans ce cas, l'enthalpie de dilution et l'enthalpie molaire partielle du solvant s'écrivent de la même manière que dans le Chapitre 5. Les sels (**B**) seront respectivement notés **L** pour le nitrate de lithium et **U** pour le nitrate d'uranyle dans la partie 4.4 et l'eau sera notée **W**. Ainsi, l'enthalpie molaire partielle de l'eau est

$$h_W(x_B) = h(x_B) - x_B \frac{\partial h(x_B)}{\partial x_B} \quad (4.6)$$

Et l'enthalpie de dilution dans les mélanges binaires aqueux est

$$\Delta_{\text{dil}} H_{\text{aq,bin}}(x_B) = h_W(x_B) - h_W^* \quad (4.7)$$

Cas des mélanges ternaires

Dans le cas des mélanges ternaires, pour faciliter l'étude thermodynamique, on ne fait varier qu'une seule quantité de matière à la fois. Considérons deux composés, le soluté nitrate d'uranyle que l'on note **U** et le solvant ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) que l'on note **S** à une concentration fixée. La dilution, dans ce cas, consiste à transférer le solvant ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) dans une solution aqueuse de LiNO_3 contenant le

soluté $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Pour reproduire ce phénomène par dynamique moléculaire, il est nécessaire de maintenir le nombre de moles de solvant n_S constant pour l'ensemble des simulations et de faire varier le nombre de moles de soluté n_U . L'enthalpie molaire partielle de $(\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ est

$$h_S(x_U) = h(x_U) - x_U \frac{\partial h(x_U)}{\partial x_U} \quad (4.8)$$

L'enthalpie de dilution est donc

$$\Delta_{\text{dil}} H_{\text{aq,ter}}(x_U) = h_S(x_U) - h_S^* \quad (4.9)$$

où h_S est l'enthalpie molaire partielle du nitrate de lithium dans la solution, h_S^* est l'enthalpie molaire du nitrate de lithium à la concentration considérée et x_U est la fraction molaire du nitrate d'uranyle.

4.2.3 Enthalpie molaire partielle du soluté

L'enthalpie molaire partielle du soluté, dans les solutions binaires et ternaires **B** est

$$h_B(x_B) = h(x_B) + (1 - x_B) \frac{\partial h(x_B)}{\partial x_B} \quad (4.10)$$

4.2.4 Estimation de l'enthalpie molaire partielle du solvant dans le mélange ternaire à partir des enthalpies molaires partielles du mélange binaire

Les mélanges binaires $(\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ et $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O})$ ont été simulés par dynamique moléculaire et le mélange ternaire $(\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O})$ pour $(n_{\text{LiNO}_3} + n_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}) = \text{constante}$ a été à la fois simulé et étudié expérimentalement.

Pour les mélanges binaires, nous avons établi les expressions des enthalpies molaires partielles précédemment (Eq. 4.6 et Eq. 4.10).

Pour le mélange ternaire, nous avons estimé l'enthalpie molaire du solvant **S** équivalent ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) dans le mélange ternaire à la fraction molaire $x_{\text{LiNO}_3}^{\text{bi}} = x_{\text{B}}$ - correspondant à la fraction molaire de LiNO_3 fixée dans le ternaire - à partir des enthalpies molaires partielles du nitrate de lithium et de l'eau dans le mélange binaire. On écrit donc

$$h_{\text{S}}^{\text{ter}} = h_{\text{B}}^{\text{bi}} x_{\text{B}}^{\text{bi}} + h_{\text{W}}^{\text{bi}} x_{\text{W}}^{\text{bi}} \quad (4.11)$$

où $h_{\text{S}}^{\text{ter}}$ est l'enthalpie molaire partielle du solvant équivalent estimée dans le mélange ternaire, h_{B}^{bi} est l'enthalpie molaire partielle de LiNO_3 dans le binaire et h_{W}^{bi} est l'enthalpie molaire partielle de H_2O dans le binaire.

4.2.5 Capacité calorifique

La capacité calorifique peut être calculée rapidement par la méthode des fluctuations. L'énergie d'un système à l'équilibre thermique fluctue comme le montre la figure 2.6. Dans l'ensemble NPT , la fluctuation de l'enthalpie h s'écrit

$$\Delta h^2 = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 \quad (4.12)$$

Les fluctuations d'enthalpies correspondent à la variance $V(h) = \Delta h^2$.

L'expression de la capacité calorifique est alors

$$C_{\text{P}} = \frac{V(h(x))}{nk_{\text{B}}T^2} \quad (4.13)$$

où C_{P} est la capacité calorifique (J/mol/K) du mélange, $V(h(x))$ la variance de l'enthalpie molaire du mélange $h(x)$, n le nombre de moles totale dans le mélange, k_{B} la constante de Boltzmann et T la température en K.

4.2.6 Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales vise à déterminer le degré d'hydratation des ions (N_{ij}) et l'interaction entre les différents ions, atomes ou espèces. La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ a été utilisée pour étudier la structure. $g_{ij}(r)$ représente la densité de probabilité de présence d'une particule dans un volume dr à la distance r d'une autre particule, normalisée à 1 pour les grandes distances. Elle est ainsi définie par

$$g_{ij}(r) = \frac{dN_{ij}(r)}{4\pi r^2 \rho_j dr} \quad (4.14)$$

où $N_{ij}(r)$ est le nombre de particules de l'espèce j dans une couronne sphérique élémentaire d'épaisseur dr à une distance r autour d'une particule de l'espèce i (particule bleue sur la figure 4.1) et ρ_j est la concentration (densité en nombre de particules) de l'espèce j .

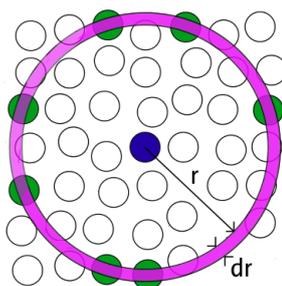


FIGURE 4.1 – Discrétisation de l'espace pour la détermination de $g_{ij}(r)$ et le nombre de coordination N_C

Le nombre de coordination $N_{ij} = N_C$ de j autour d'un atome de référence i est alors donné par

$$N_C = 4\pi\rho_j \int_0^R g_{ij}(r)r^2 dr \quad (4.15)$$

C'est le nombre moyen d'atomes de l'espèce j situés à une distance inférieure à R d'un atome de l'espèce i .

4.2.7 Diffusion des ions

La possibilité de déterminer les propriétés de transport et tout particulièrement la diffusivité est un avantage majeur des simulations de dynamiques moléculaires.

Pour tester l'adéquation du champ de force, les coefficients de diffusion à dilution infinie des ions dans l'eau à 25°C et de l'eau pure ont été obtenus à partir du calcul du déplacement quadratique moyen avec la relation d'Einstein.

Le déplacement quadratique moyen (MSD pour *Mean Square Displacement*) permet d'évaluer l'écart de la position d'une particule i par rapport à la position initiale. Il s'agit donc d'une grandeur permettant de caractériser le mouvement des particules. $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ est calculée par la formule suivante

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i - r_i(t_0)|^2 \right\rangle \quad (4.16)$$

où N est le nombre de particules sur lesquelles le déplacement quadratique moyen est calculé, r_i leurs coordonnées au temps i et $r_i(t_0)$ leurs coordonnées à l'état initial.

La pente de $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ par rapport au temps donne le coefficient de diffusion D d'après la relation d'Einstein

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = 2dDt \quad (4.17)$$

où $r(t)$ est la position de la particule au temps t , $\Delta r(t)$ le déplacement, d la dimension (dans notre cas $d = 3$) et D correspond au coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion est un tenseur local de rang 2 pour les milieux inhomogènes et anisotropes, mais pour les systèmes homogènes isotropes comme les solutions d'électrolyte, il est diagonal et indépendant des directions de l'espace. Il se réduit donc à un simple scalaire, le coefficient d'autodiffusion, qui pour $d = 3$ s'écrit

$$D = \frac{1}{3}(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r_{ii}(t)^2 \rangle}{t} \quad (4.18)$$

L'écart type sur le coefficient de diffusion peut être calculée par

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{1}{d} \sum_{i=1}^d (D_{ii} - \bar{D})^2} \quad (4.19)$$

4.3. Matériels et Méthodes

4.3.1 Expériences de microcalorimétrie

Une solution de 500 μL de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ à 0,07 M et de LiNO_3 à 2,99 M a été introduite dans le calorimètre grâce à une cellule de verre de 1 mL et le solvant (LiNO_3 à 2,99 M) a été ajouté dans la cellule par une fine canule. La solution dans la cellule a été agitée avec une hélice en or. A chaque ajout (15 ajouts), 15 μL sont injectés avec une pompe thermométrique Lund à moteur programmable équipée d'une seringue Hamilton de 500 μL . Les expériences ont été réalisées à 25 °C. Chaque expérience calorimétrique a été réalisée au moins deux fois (Fig. 4.2). Les données brutes sont représentées sur la

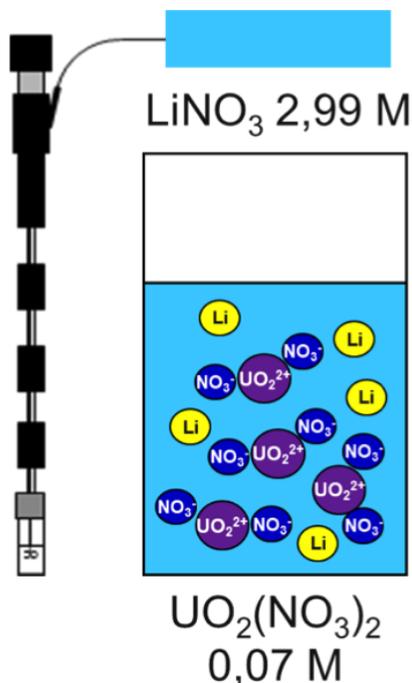


FIGURE 4.2 – Principe des expériences de dilution du nitrate d'uranyle par microcalorimétrie isotherme de titration

figure 4.3. Chaque pic de puissance représenté sur les courbes correspond à l'injection du solvant dans la cellule. L'intégration de ces pics permet de déterminer la chaleur de réaction Q_P et donc l'enthalpie

ΔH

$$\Delta H = \frac{Q_P}{\Delta n_{inj}} \quad (4.20)$$

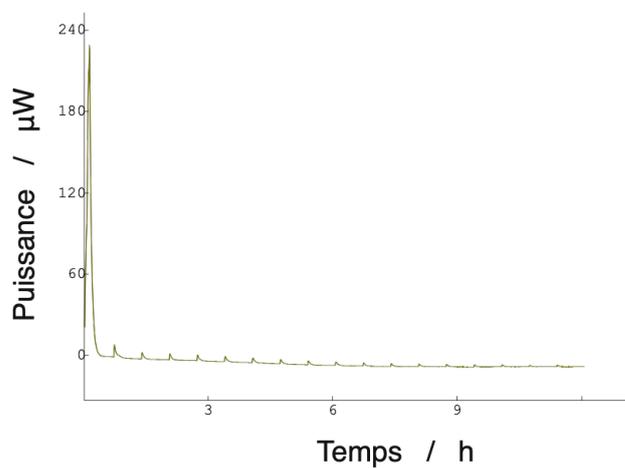


FIGURE 4.3 – Thermogrammes obtenus pour la dilution par une solution concentrée à $2,99 \text{ mol L}^{-1}$ en nitrate de lithium d'une solution concentré à $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ en nitrate d'uranyle et à $2,99 \text{ mol L}^{-1}$ en nitrate de lithium

4.3.2 Simulations de dynamique moléculaire

Le modèle rigide à trois sites POL3 prenant en compte la polarisation a été utilisé pour décrire les molécules d'eau [12, 62]. L'énergie de van der Waals est décrite ici par un potentiel de Lennard-Jones (LJ) 12-6. Pour l'ion Li^+ , le modèle utilisé est celui décrit par Aqvist *et al.* sans prendre en compte la polarisation [5]. Pour l'ion nitrate NO_3^- , le champ de force polarisable développé par Minofar *et al.* [64] a été utilisé et les charges partielles atomiques sont celles calculées par Duvail *et al.* [26]. Pour l'ion uranyle UO_2^{2+} , les paramètres de Lennard-Jones utilisés sont ceux de Rai *et al.* déterminés pour un modèle non polarisable. Étant donné que le modèle POL3 pour l'eau est polarisable, les charges atomiques partielles et la constante de flexibilité des atomes U_R et O_R utilisées sont ceux déterminés par Duvail *et al.* [26] et les polarisabilités utilisées sont celles déterminées par [101].

Les fonctions de distribution radiale ont été déterminées par VMD [46] et ont permis d'étudier la structure de la solution aux différentes concentrations.

4.4. Résultats et discussion

4.4.1 Ions à dilution infinie

Enthalpie molaire partielle des ions

Le calcul de l'enthalpie d'extraction étant la finalité de ce travail de thèse, la détermination des enthalpies molaires partielles des différents solutés est d'une importance capitale.

L'enthalpie molaire partielle h_i d'un ion à dilution infinie peut être obtenue par une méthode rapide consistant à simuler le solvant pur et l'ion dilué dans un large volume de solvant. L'enthalpie molaire partielle d'un ion h_i dans l'eau est alors obtenue en soustrayant l'enthalpie de l'eau pure de l'enthalpie du système (**ion+eau**) :

$$h_i = \frac{H(\text{ion} + \text{eau}) - H(\text{eau})}{n_i} \quad (4.21)$$

où h_i est l'enthalpie molaire partielle de l'ion i , n_i le nombre de moles de i , $H(\text{ion} + \text{eau})$ l'enthalpie (J) de la boîte de simulation contenant l'ion dans l'eau et $H(\text{eau})$ l'enthalpie (J) de l'eau pure, prise ici comme référence. Le tableau 4.1 présente les enthalpies molaires des ions Li^+ , NO_3^- et UO_2^{2+} .

TABLE 4.1 – Enthalpie molaire de chaque système h , Enthalpie molaire partielle de chaque ion h_i obtenue par dynamique moléculaire à 25°C et enthalpie d'hydratation expérimentale $\Delta_{\text{hyd}}H$

espèce	$h(\text{kJ mol}^{-1})$	$h_i(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{hyd}}H(\text{kJ mol}^{-1})$
Li^+	$-34,0404 \pm 0,2581$	-481 ± 4	$-522[56]$
NO_3^-	$-33,9047 \pm 0,2673$	-345 ± 3	$-329[56]$
UO_2^{2+}	$-35,0047 \pm 0,2549$	-1446 ± 11	$-1367[56]$
H_2O	$-33,5932 \pm 0,2629$		

A partir de ces enthalpies, il est possible d'estimer l'enthalpie molaire partielle du sel M_aX_b dans l'eau h_B par

$$h_B = a h_{M_{(\text{aq})}^{b+}} + b h_{M_{(\text{aq})}^{a-}} \quad (4.22)$$

où a et b sont les coefficients stoechiométriques du sel.

L'enthalpie molaire partielle des sels LiNO_3 et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, estimée par 4.22 est alors respectivement de $-827 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $-2137 \pm 16 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Il est également possible d'estimer la valeur d'enthalpie molaire du solvant LiNO_3 à la molalité $m_{\text{LiNO}_3} = 2,88 \text{ mol kg}^{-1}$ (ce qui correspond à une fraction molaire en nitrate de lithium $x_{\text{LiNO}_3} = 0,0559$). L'expression de l'enthalpie du solvant estimée est décrite précédemment (Eq. 4.11) et l'application de cette équation donne

$$h_S^{\text{ter}} = -826 \times (5,59 \times 10^{-2}) - 33,5932 \times (1 - 5,59 \times 10^{-2}) = -77,922 \pm 0,6071 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.23)$$

Coefficient de diffusion à dilution infinie

Les coefficients de diffusion à dilution infinie des ions sont obtenus à partir d'une unique simulation en appliquant la relation d'Einstein 4.17. Les trajectoires calculées ont été analysées avec le module

MDAnalysis.analysis.msd de *MDAnalysis* [63, 38, 13, 14]. Les déplacements quadratiques moyens calculés en fonction du temps sont représentés sur la figure 4.4. La pente de la courbe entre 10 ps et 20 ps permet d'obtenir le coefficient de diffusion pour une boîte cubique D_{PBC} . Pour obtenir le coefficient de diffusion dans un système de taille infinie, il faut appliquer un coefficient correctif [54]. La correction de Yeh *et al.* [108] est donné par

$$D_{\infty} = D_{\text{PBC}} + \frac{k_{\text{B}}T\xi}{6\pi\eta L} \quad (4.24)$$

où D_{∞} est le coefficient de diffusion pour un système infini, D_{PBC} est le coefficient de diffusion calculé pour une boîte cubique avec des côtés de longueur L , k_{B} est la constante de Boltzmann, T est la température, $\eta = 8,91\text{E-}04$ Pa.s est la viscosité de l'eau et $\xi = 2,837298$ est une constante adimensionnelle.

Les coefficients de diffusion des ions calculés et corrigés sont répertoriés dans le tableau 4.2. Nous

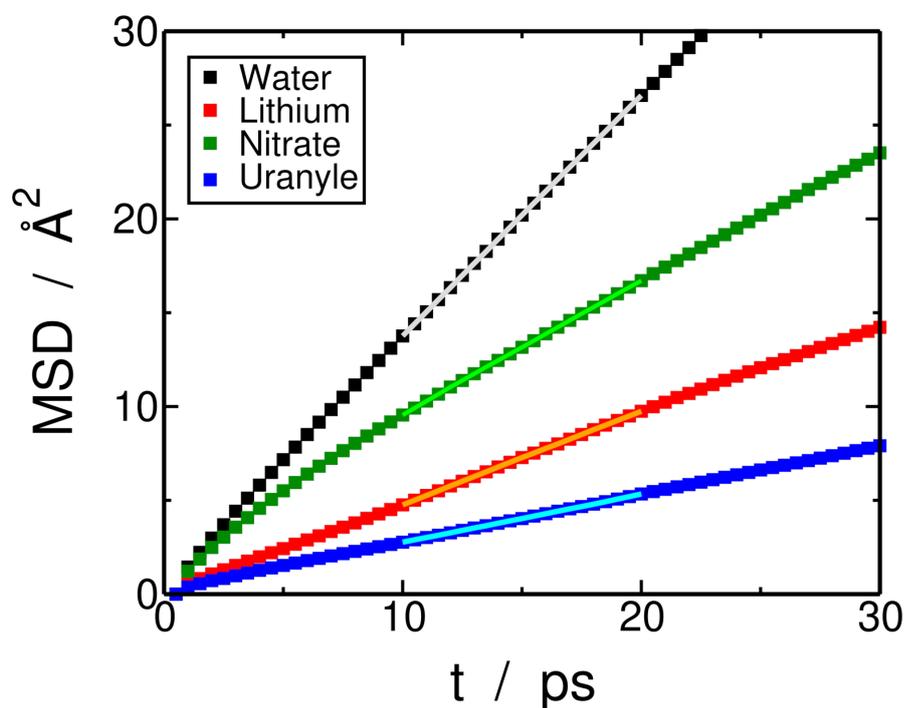


FIGURE 4.4 – Déplacement quadratique moyen (MSD) en fonction du temps calculé pour les ions à partir des simulations de dynamique moléculaire contenant un ion seul et pour l'eau pure à 25°C. Les carrés représentent les points de simulation et les lignes correspondent à un ajustement linéaire entre 10 ps et 20 ps.

avons calculé l'erreur relative Ec et l'écart au carré entre nos données D_{∞} et les données de Marcus D_{exp} [57, 56]. Les meilleurs résultats sont ceux pour l'ion monovalent Li^+ et l'eau avec des erreurs

relatives respectives de 2,5 % et de 3,9 %. Pour les ions NO_3^- et UO_2^{2+} , l'erreur relative est plus élevée (34 %).

TABLE 4.2 – Coefficient de diffusion des ions dans l'eau et de l'eau pure à 25°C

espèce	D_{PBC} (cm ² /s)*	D_{∞} (cm ² /s)*	D_{exp} (cm ² /s)	Ec (%)	Ec ²	L (Å)
Li ⁺	8,311E-06	1,056E-05	1,029E-05[57]	2,5	7,028E-14	30,99
NO ₃ ⁻	1,193E-05	1,418E-05	1,902E-05[57]	34,1	2,344E-11	30,97
UO ₂ ²⁺	4,271E-06	6,515E-06	4,300E-06[56]	34,0	4,904E-12	30,99
H ₂ O	2,137E-05	2,362E-05	2,270E-05[56]	3,9	8,437E-13	31,04

4.4.2 Etude des mélanges de la dilution infinie à la solution concentrée

Binaire (LiNO₃+H₂O)

i) Thermodynamique des solutions binaires de nitrate de lithium Pour le mélange binaire (LiNO₃ + H₂O), des simulations de dynamique moléculaire à pression et température constantes (P = 1 bar et T = 298,15 K) ont permis d'étudier l'influence de la concentration du sel, de la solution à dilution infinie à la solution sursaturée (16,4 mol/kg de H₂O), sur l'évolution de l'enthalpie de dilution, les enthalpies molaires partielles et sur le nombre d'hydratation des ions Li⁺ et NO₃⁻ et la coordination entre Li⁺ et NO₃⁻ par l'intermédiaire des fonctions de distribution radiale.

Les données brutes de dynamique moléculaire correspondant aux boites de simulations sont présentées dans le tableau 4.3. Un ajustement de $h(x)$ par l'équation 4.1 a permis d'obtenir une enthalpie molaire continue pour différentes valeurs de n . Les enthalpies molaires du mélange et les courbes ajustées correspondantes pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$ sont présentées sur la figure 4.5-a (respectivement les lignes bleue, rouge et verte correspondent aux ajustements pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$). Le problème de cette représentation vient du fait qu'on ne peut pas faire la différence entre les courbes. Dans un premier temps, les points bruts de dynamique moléculaire ont été ajustés par un terme linéaire selon l'équation 5.21 – permettant d'obtenir les coefficients C_0 et C_1 , puis cette composante linéaire a été retirée de l'enthalpie brute (voir Eq. 5.22). La figure 4.5-b montre ces nouvelles données $h_R(x)$ représentées en fonction de la fraction molaire en LiNO₃. Les courbes obtenues sont des paraboles qui

peuvent être ajustées par l'équation 5.23 et permettent d'obtenir les coefficients L_0 et L_1 .

La figure 4.5-b montre les données $h_R(x)$ représentées en fonction de la fraction molaire en LiNO_3 . Les paraboles $h_R(x)$ obtenues admettent des minimums à $x = 0,113$ pour $n = 0$, à $x = 0,123$ pour $n = 1$ et à $x = 0,121$ pour $n = 2$. L'ajustement pour $n = 0$ est moins bon que les autres ajustements $n = 1$ et $n = 2$, tendance qui se confirmera par la suite (ajustements $n = 1$ et $n = 2$ toujours plus proches entre eux et plus proches des données expérimentales).

TABLE 4.3 – Composition des mélanges binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) ^a Fraction molaire du nitrate de lithium, ^b Nombre de molécules de nitrate de lithium, ^c Nombre de molécules d'eau, ^d Molalité du nitrate de lithium (mol kg^{-1} de H_2O), ^e Densité du mélange (g cm^{-3}), ^f Fluctuation de la densité (g cm^{-3}), ^g Enthalpie molaire du mélange (kJ mol^{-1}) et ^h Fluctuations de l'enthalpie molaire du mélange (kJ mol^{-1})

^a x_{LiNO_3}	^b N_{LiNO_3}	^c $N_{\text{H}_2\text{O}}$	^d m_{LiNO_3}	^e d	^f Δd	^g h	^h Δh
0,0000	0	3375	0	1,0011	0,0026	-33,806	0,144
0,0003	1	3375	0,0164	1,0011	0,0026	-33,795	0,144
0,0030	10	3375	0,1645	1,0050	0,0026	-35,933	0,141
0,0059	20	3375	0,3289	1,0092	0,0026	-38,296	0,142
0,0088	30	3375	0,4934	1,0133	0,0026	-40,643	0,141
0,0117	40	3375	0,6579	1,0174	0,0025	-42,968	0,141
0,0146	50	3375	0,8223	1,0214	0,0025	-45,293	0,141
0,0175	60	3375	0,9868	1,0252	0,0026	-47,594	0,139
0,0559	200	3375	3,2894	1,0755	0,0026	-78,485	0,138
0,0609	219	3375	3,6019	1,0819	0,0026	-82,493	0,135
0,1060	400	3375	6,5788	1,1367	0,0027	-118,542	0,126
0,2105	900	3375	14,8022	1,2514	0,0027	-201,705	0,121
0,2286	1000	3375	16,4469	1,2699	0,0026	-215,963	0,126

À partir de ces courbes ajustées, l'enthalpie molaire partielle de l'eau, du LiNO_3 et l'enthalpie de dilution ont été calculées respectivement par les équations 4.6, 4.10 et 4.7 avec les paramètres ajustés C_k , a_k , L_k et B_k (énumérés dans le tableau 4.4).

La courbe représentant l'enthalpie molaire de l'eau h_W en fonction de la fraction molaire en LiNO_3 (voir la figure 4.6-a), dans la plage de calculs de dynamique moléculaire, $0 < x < 0,2286$, décroît quel que soit l'ajustement considéré, avec les fits pour $n = 0$ et $n = 2$ proches. L'enthalpie h_W^∞ est respectivement de $-33,547 \text{ kJ mol}^{-1}$, de $-33,557 \text{ kJ mol}^{-1}$ et de $-33,559 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$. La moyenne de ces valeurs est $-33,554 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'écart type de $0,005 \text{ kJ mol}^{-1}$. La

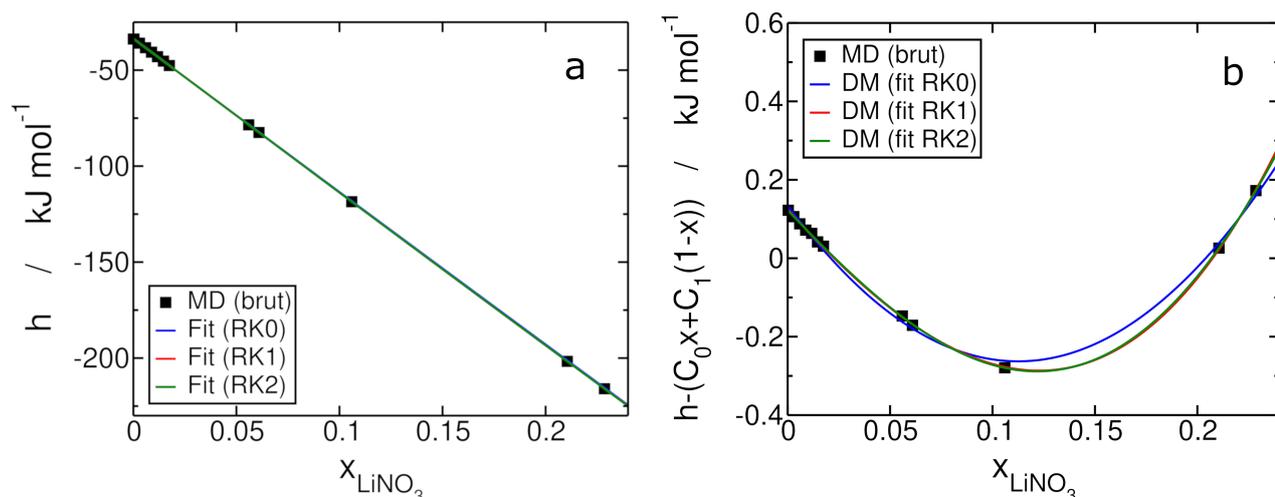


FIGURE 4.5 – (a) Enthalpie molaire en fonction de la fraction molaire en LiNO_3 pour le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) : les carrés noirs correspondent aux données brutes de dynamique moléculaire et les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux ajustements des points bruts de dynamique moléculaire par l'équation 4.1 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$, (b) Enthalpie molaire à laquelle on a soustrait le terme linéaire $C_0x + (1-x)C_1$ en fonction de la fraction molaire en LiNO_3 pour le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) : les carrés noirs correspondent aux données brutes de dynamique moléculaire et les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux ajustements des points bruts par l'équation 5.22 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$.

valeur moyenne limite et celle calculée dans la section précédente, $-33,593 \text{ kJ mol}^{-1}$ (voir 4.1), sont très proches, avec une erreur relative de 0,11 %.

L'enthalpie de dilution est représentée en fonction de la molalité en LiNO_3 (voir la figure 4.7-a). L'évolution de $\Delta_{\text{dil}}H$ ressemble à celle de l'enthalpie molaire partielle de l'eau, si cette grandeur avait été représentée en fonction de la fraction molaire, on aurait pu voir la même allure, puisque l'enthalpie de dilution est calculée en retirant l'enthalpie de l'eau pure de l'enthalpie molaire partielle de l'eau dans le mélange. On observe une bonne cohérence entre l'enthalpie de dilution déterminée par dynamique moléculaire dans ce travail et celle mesurée par Wolf *et al.* [105], ce qui est confirmé par le calcul des écarts au carré représentés en fonction de la molalité en LiNO_3 (voir la figure 4.7-b) qui s'avèrent faibles pour les faibles molalités à la fois pour les ajustements $n = 1$ et $n = 2$. De plus, sur la plage de mesure expérimentale (jusqu'à la molalité $m_{\text{LiNO}_3} = 12 \text{ mol kg}^{-1}$), l'erreur quadratique moyenne entre nos données et les valeurs expérimentales est respectivement de 45 J mol^{-1} , 35 J mol^{-1} et 52 J mol^{-1} pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$. A la limite de saturation, fixée à $m_{\text{LiNO}_3} = 12 \text{ mol kg}^{-1}$ [105], par calculs de dynamique moléculaire, on trouve une enthalpie de dilution $\Delta_{\text{dil}}H = -994 \text{ J mol}^{-1}$ pour

$n = 0$, $\Delta_{\text{dil}}H = -1077 \text{ J mol}^{-1}$ pour $n = 1$ et $\Delta_{\text{dil}}H = -1086 \text{ J mol}^{-1}$ pour $n = 2$, alors que la valeur expérimentale est $\Delta_{\text{dil}}H = -872 \text{ J mol}^{-1}$. L'ajustement $n = 0$ est celui pour lequel la valeur calculée à la saturation est la plus proche de la valeur expérimentale, alors que l'allure de la courbe la plus juste est celle pour $n = 1$.

Enfin, l'enthalpie molaire partielle du sel LiNO_3 est représentée en fonction de sa fraction molaire (voir la figure 4.6-b). Dans le cas de l'ajustement pour $n = 0$, la courbe représentant l'évolution de h_B en fonction de la fraction molaire en LiNO_3 (représentée uniquement dans une faible gamme de fraction molaire) est légèrement concave alors que dans le cas des ajustements $n = 1$ et $n = 2$ les courbes présentent une convexité et ont une évolution très similaire. Nous avons donné une première estimation de h_B^∞ à l'aide des résultats de simulation des ions seuls dans l'eau. Alors que h_B^∞ avait été estimée à -826 kJ mol^{-1} par une première méthode rapide à mettre en oeuvre, nous retrouvons - en faisant varier la concentration du binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) - une enthalpie h_B^∞ de $-838,845 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 0$, de $-837,582 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 1$ et $-837,262 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 2$. La moyenne de ces valeurs est de $-837,896 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'écart type de $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. La valeur moyenne limite et celle calculée dans la section précédente, -826 kJ mol^{-1} (voir 4.1), sont très proches, avec une erreur relative de 1,41 %.

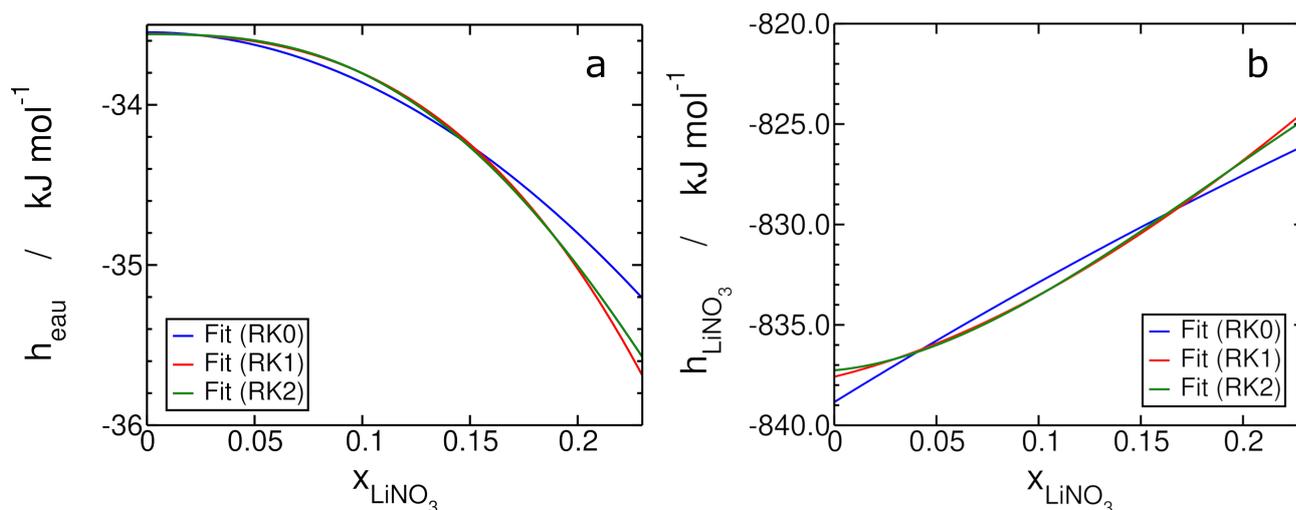


FIGURE 4.6 – Enthalpies molaires partielles (a) de l'eau et (b) du LiNO_3 en fonction de la fraction molaire en LiNO_3 pour le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) : les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux enthalpies molaires partielles obtenues pour les équations 4.6 et 4.10 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$.

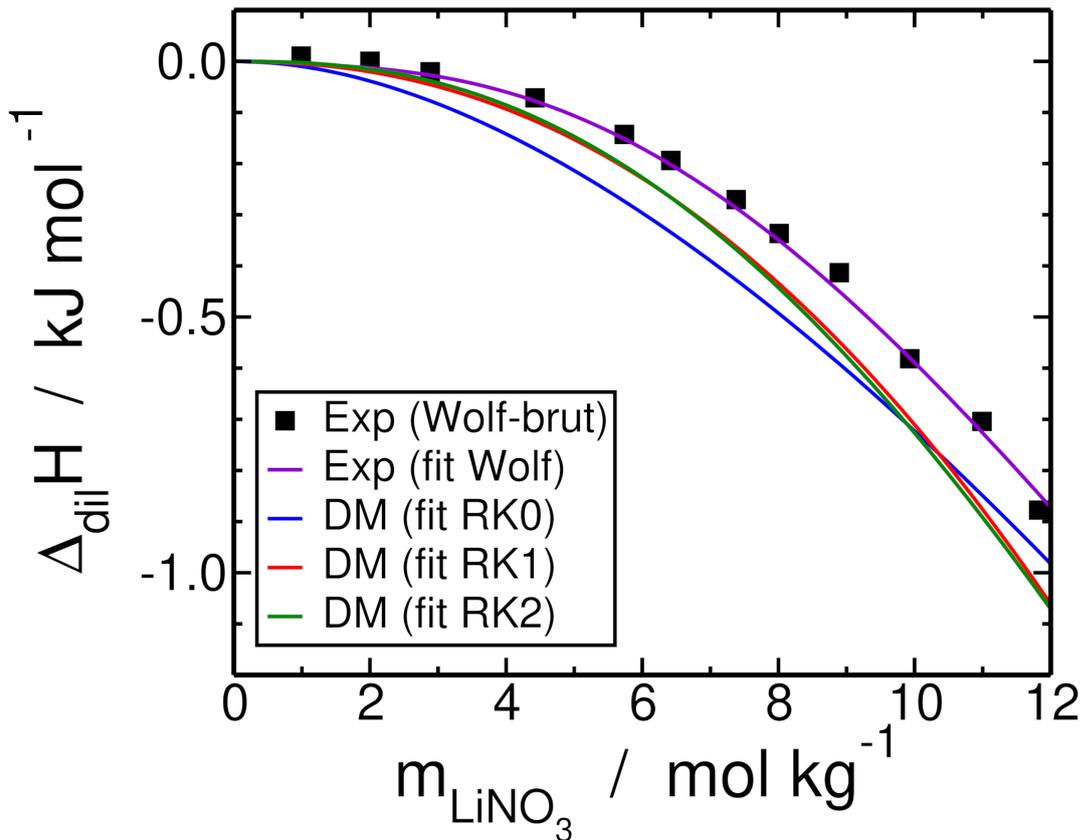


FIGURE 4.7 – Enthalpie de dilution en fonction de la molalité en LiNO_3 pour le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) : (a) les carrés noirs et la ligne violette correspondent respectivement aux valeurs expérimentales et aux valeurs ajustées de Wolf *et al.* [105] et les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement à l'enthalpie de dilution obtenue par dynamique moléculaire pour les équations 4.7 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$, (b) l'écart au carré entre les valeurs expérimentales et celles déterminées par dynamique moléculaire est calculé et représenté en fonction de la molalité en LiNO_3 .

TABLE 4.4 – Paramètres ajustés pour le mélange binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) avec la méthode modifiée de Redlich et Kister

n	C_0	C_1	a_0	a_1	a_2	L_0	L_1	B_0	B_1
terme linéaire	-831,9190	-33,6813							
0			-31,372			24,445	0,134	-807,474	-33,547
1			-103,281	-30,279		67,339	0,124	-764,580	-33,557
2			52,998	75,570	33,811	-16,583	0,122	-848,502	-33,559

La capacité calorifique massique à pression constante a également été estimées par dynamique moléculaire pour une solution de LiNO_3 à 2,99 M ($m = 3,29 \text{ mol kg}^{-1}$) (4.25), $C_P = 4161 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$C_P = \frac{V(h(x))}{mk_B T^2} \quad (4.25)$$

Gierszewski *et al.* ont déterminé les propriétés thermodynamiques des solutions de LiOH et de LiNO_3

à plusieurs concentrations en sel [34, 33]. Leurs résultats expérimentaux ont été repris et ajustés (voir courbe noire sur la figure 4.8) et ont permis de déterminer la capacité calorifique théorique pour la molalité $m = 3,29 \text{ mol kg}^{-1}$: $C_P = 3506 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pour cette même molalité, la valeur de C_P calculée par l'équation 4.25 est $C_P = 4461 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

TABLE 4.5 – Valeurs des capacités calorifiques déterminées par calcul de dynamique moléculaire^a et résultats expérimentaux^b (valeurs en $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

m_{LiNO_3} (mol kg^{-1})	^a DM (brut)	^b Exp (fit)	Er DM (brut)/Exp(%)
0	5269	4200	20,3
0,02	5263	4196	20,3
0,16	5029	4161	17,3
0,33	5085	4122	18,9
0,49	4959	4084	17,7
0,66	4979	4046	18,7
0,82	4899	4009	18,2
0,99	4813	3972	17,5
3,29	4461	3506	21,4
3,60	4262	3450	19,1
6,58	3492	3000	14,1

ii) Structure des solutions binaires de nitrate de lithium

L'étude de la structure des solutions de $(\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ de la solution infiniment diluée à la solution sursaturée a permis de déterminer la nature et la composition des premières sphères d'hydratation des ions Li^+ et NO_3^- . Le tableau 4.6 récapitule les maxima r de la première sphère et le nombre de coordination CN correspondant pour chaque fonction de distribution radiale étudiée. La figure 4.9 représente les boîtes cubiques de simulation pour deux concentrations distinctes. La figure 4.10 montre les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination de l'eau dans l'environnement proche de l'ion Li^+ pour différentes molalités. Le premier pic pour l'atome O_W se situe à environ $2,0 \text{ \AA}$ et pour l'atome H_W à environ $2,68 \text{ \AA}$ quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination entre Li^+ et O_W varie entre 4,01 pour la solution infiniment diluée (voir figure 4.11) et 2,67 pour la solution concentrée à $16,4 \text{ mol kg}^{-1}$. L'eau environnante autour du cation Li^+ diminue donc à mesure que la concentration en sel augmente. La figure 4.12 montre les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination de l'eau dans l'environnement proche de l'ion NO_3^- pour différentes molalités. Le premier pic pour l'atome H_W se situe à $2,78 \text{ \AA}$ pour la solution infiniment diluée et à $2,75 \text{ \AA}$ pour la solution à $16,4 \text{ mol kg}^{-1}$, ce qui montre un léger rapprochement des molécules

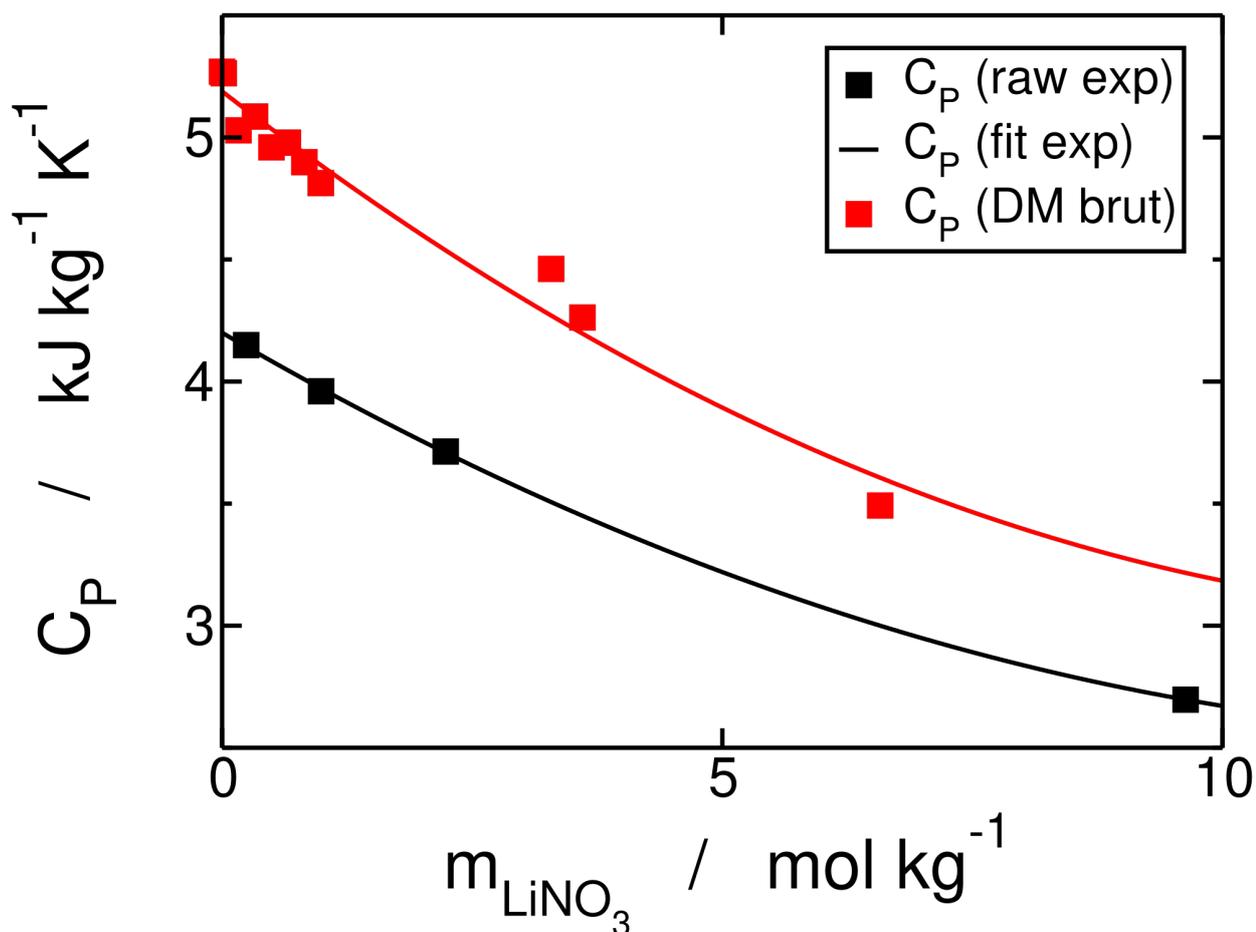


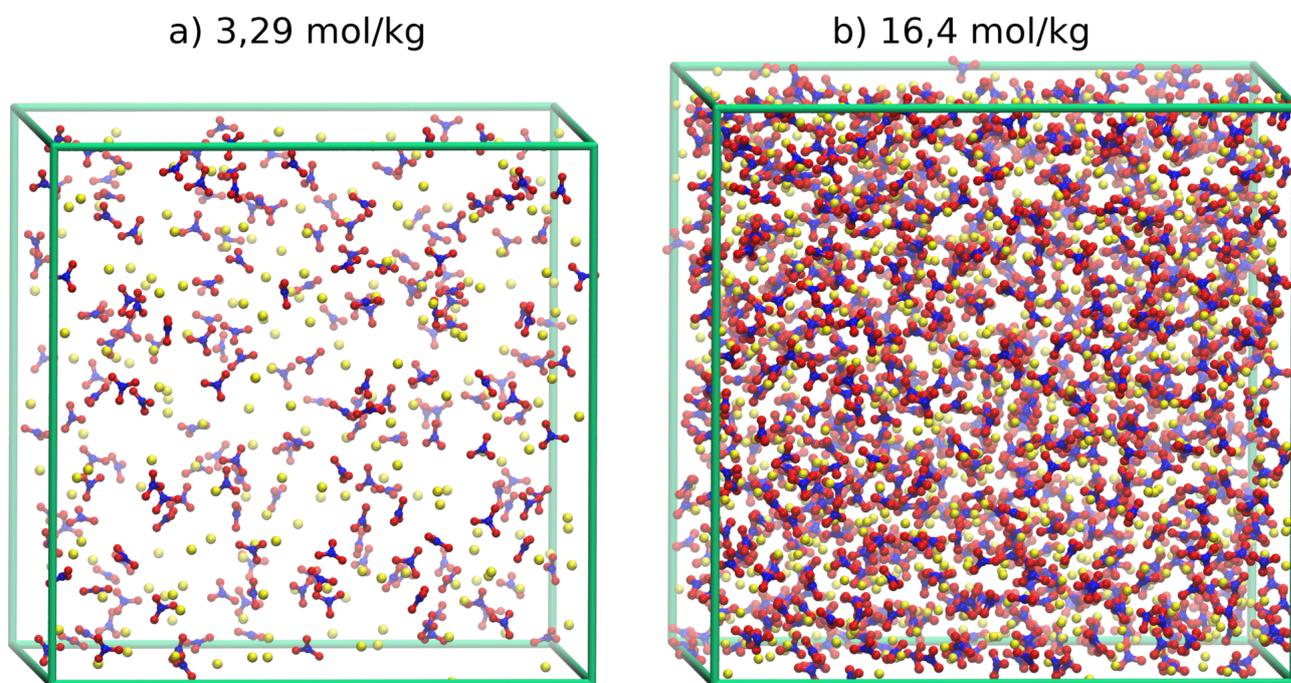
FIGURE 4.8 – Capacité calorifique à pression constante en fonction de la molalité d'une solution de LiNO_3

d'eau vers le nitrate. Pour l'atome O_W , cette différence est moins significative et passe de 3,69 Å à 3,68 Å pour la distance du premier pic. Le nombre de coordination entre NO_3^- et O_W varie entre 4,66 pour la solution infiniment diluée (voir figure 4.11) et 3,81 pour la solution concentrée à 16,4 mol kg^{-1} . Comme pour Li^+ , la concentration en eau autour de NO_3^- diminue donc à mesure que la concentration en sel augmente. En première approximation, cela signifie que les distances entre les ions diminuent et que les molécules d'eau sont remplacées par d'autres ions. Pour déterminer la nature de ces ions environnants et déterminer l'interaction entre les paires d'ions, nous avons déterminé les fonctions de distribution radiale entre les ions $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ (voir figure 4.13-1), les ions $\text{Li}^+ - \text{NO}_3^-$ (atome N_N) (voir figure 4.13-2), les ions $\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-$ (voir figure 4.17-1) et les ions $\text{O}_W - \text{O}_W$ (voir figure 4.17-2).

Pour l'interaction entre les ions Li^+ , la distance du premier pic est de 5,39 Å pour la solution à 3,29 mol kg^{-1} et elle augmente progressivement jusqu'à 5,48 Å pour la solution la plus concentrée. Le

TABLE 4.6 – Maximum du premier pic r des fonctions de distribution radiale et nombre de coordination CN pour le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

m_B (mol kg^{-1})	0,02	3,29	6,58	14,80	16,40
$r_{\text{Li-Ow}}$ (Å)	2,00	2,01	2,01	2,00	2,00
$\text{CN}_{\text{Li-Ow}}$	4,01	3,87	3,62	2,82	2,67
$r_{\text{Nn-Ow}}$ (Å)	3,69	3,67	3,68	3,68	3,68
$\text{CN}_{\text{Nn-Ow}}$	4,66	4,31	4,29	3,92	3,81
$r_{\text{Li-Nn}}$ (Å)	-	3,13	3,13	3,13	3,13
$\text{CN}_{\text{Li-Nn}}$	-	0,14	0,40	1,23	1,40
$r_{\text{Li-Li}}$ (Å)	-	5,39	5,41	5,45	5,48
$\text{CN}_{\text{Li-Li}}$	-	0,66	1,43	3,55	3,94
$r_{\text{Nn-Nn}}$ (Å)	-	5,88	5,79	5,18	5,13
$\text{CN}_{\text{Nn-Nn}}$	-	0,80	1,52	2,84	3,15
$r_{\text{Ow-Ow}}$ (Å)	2,73	2,74	2,74	2,76	2,78
$\text{CN}_{\text{Ow-Ow}}$	3,97	3,13	3,46	2,49	2,30

**FIGURE 4.9** – Représentation des boîtes de simulation. a) Solution binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) à 3,29 mol kg^{-1} (Boîte cubique de 48 Å de côté, 200 sels de nitrate de lithium) et b) Solution binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) à 16,4 mol kg^{-1} (Boîte cubique de 55 Å de côté, 1000 sels de nitrate de lithium).

nombre de coordination de Li autour de Li varie entre 0,66 pour la solution à 3,29 mol kg^{-1} et 3,94 pour la solution concentrée à 16,4 mol kg^{-1} . Cela signifie qu'en fonction de la concentration, il est possible d'observer des quadruplets de Li^+ à grande distance. Pour l'interaction entre les ions Li^+ et NO_3^- , la distance du premier pic est de 3,13 Å quelle que soit la molalité du sel. Le nombre de coordination de NO_3^- autour de Li^+ varie entre 0,14 pour la solution à 3,29 mol kg^{-1} et 1,40 pour la

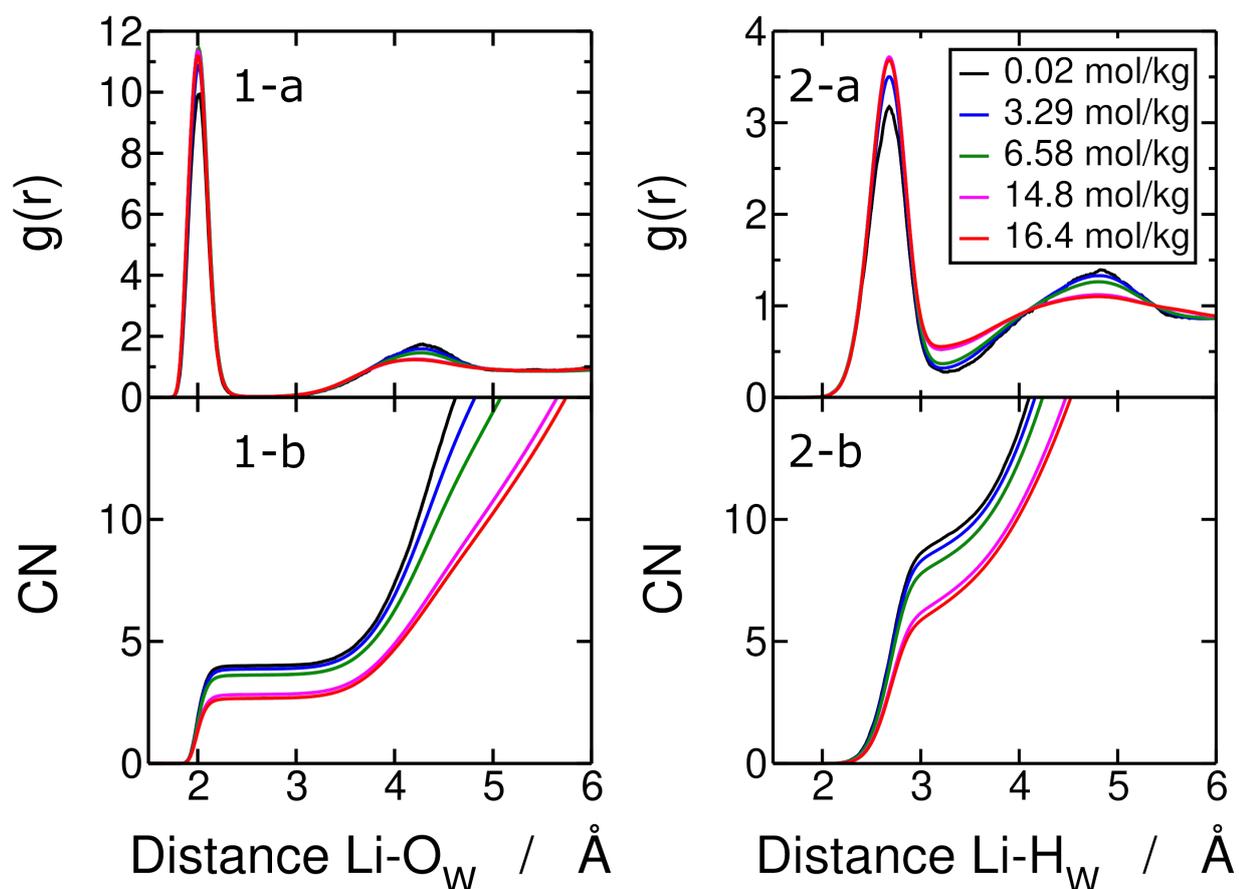


FIGURE 4.10 – Hydratation de l'ion lithium 1-a) Fonction de distribution radiale Li-O_W et 1-b) nombre de coordination $\text{CN}(r_{\text{Li-O}_W})$ correspondant, 2-a) Fonction de distribution radiale Li-H_W et 2-b) nombre de coordination $\text{CN}(r_{\text{Li-H}_W})$ correspondant pour différentes molalités simulées pour les mélanges binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

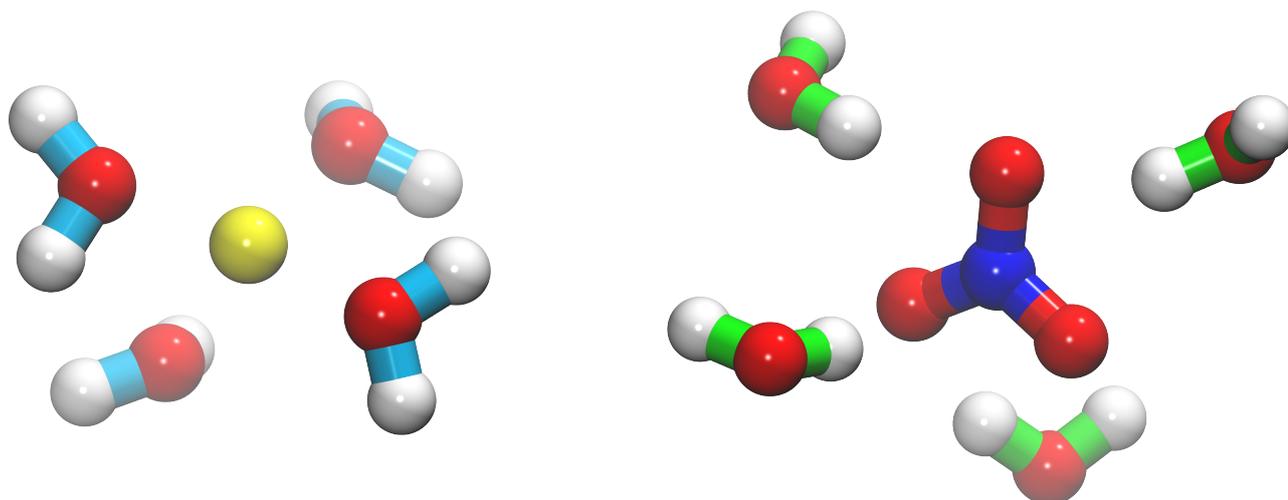


FIGURE 4.11 – Représentation de l'hydratation des ions lithium (à gauche) et nitrate (à droite). Les liaisons des molécules d'eau environnantes du lithium sont représentées en bleu et celles du nitrate en vert clair. La première sphère d'hydratation des deux ions comporte en moyenne $N_{hyd} = 4$ molécules d'eau

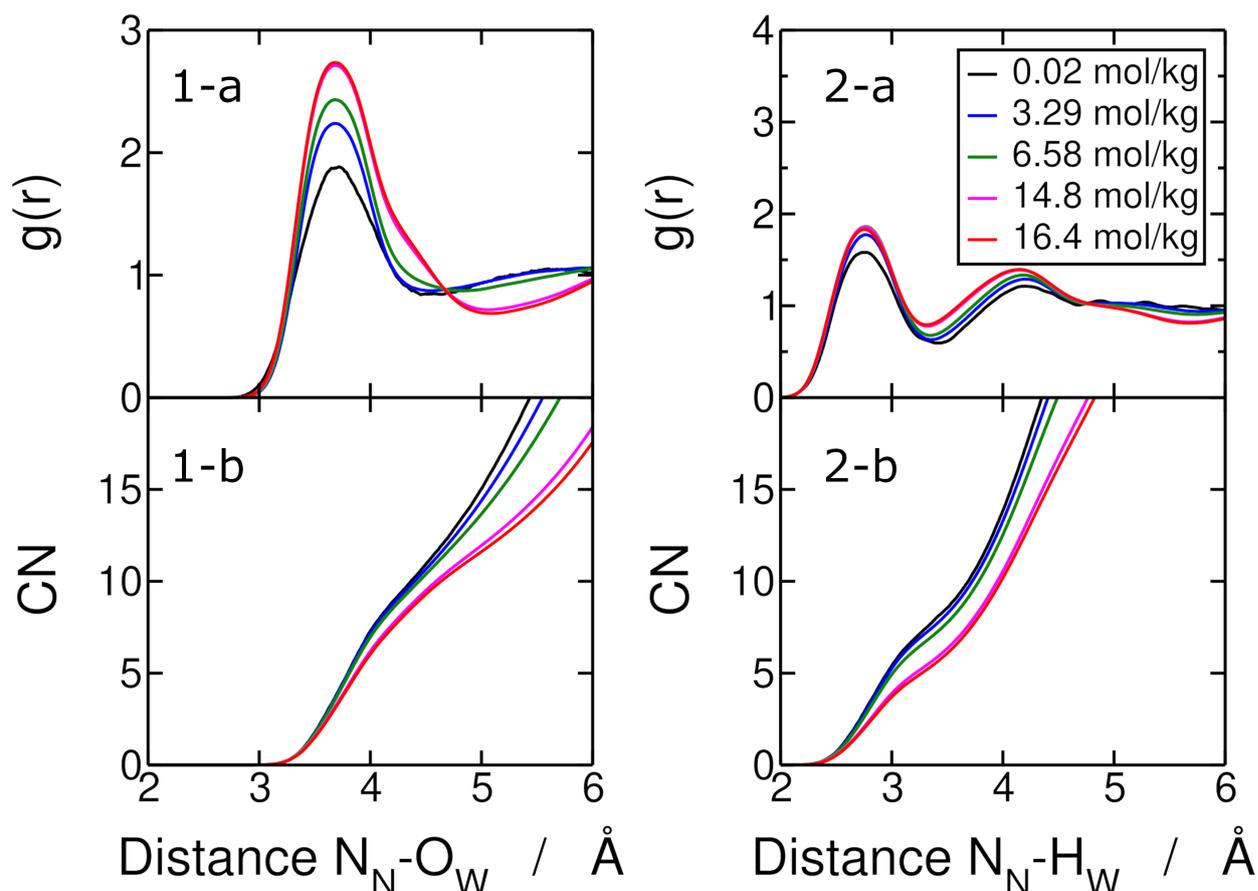


FIGURE 4.12 – Hydratation de l’ion nitrate 1-a) Fonction de distribution radiale N_N-O_W et 1-b) nombre de coordination $CN(r_{N_N-O_W})$ correspondant, 2-a) Fonction de distribution radiale N_N-H_W et 2-b) nombre de coordination $CN(r_{N_N-H_W})$ correspondant pour différentes molalités simulées pour les mélanges binaires ($LiNO_3 + H_2O$)

solution concentrée à $16,4 \text{ mol kg}^{-1}$. Cela signifie qu’il y a formation de paires ($CN < 1$) $LiNO_3$ dès $3,29 \text{ mol kg}^{-1}$ (voir figures 4.15 et 4.16, représentation de gauche) et formation de triplets ($CN > 1$) $Li(NO_3)_2$ au-delà de la saturation (voir figure 4.16, représentation de droite). S’agissant du triplet, le lithium est entouré de deux nitrates et de deux molécules d’eau. La figure 4.14 représente l’évolution du nombre de coordination CN_{Li-N_n} en fonction de la molalité m_B . Sur cette figure, on peut voir deux lignes permettant de délimiter des zones colorées. La ligne en pointillés rouge correspond à la limite de saturation (12 mol kg^{-1}) tandis que celle en pointillés violet correspond à la limite $CN = 1$ pour laquelle on passe de solutions contenant des doublets à des solutions contenant des triplets. Lorsque les solutions sont non saturées, seuls des doublets sont présents en solution (zone bleue), par contre dès que l’on dépasse la limite de saturation, des triplets peuvent être observés (zone verte). La confrontation de la figure 4.11 représentant l’hydratation des ions à dilution infinie et de la figure 4.15 représentant le doublet $Li^+NO_3^-$ à $3,29 \text{ mol kg}^{-1}$ permet de voir qu’autour du lithium, une molécule d’eau a été

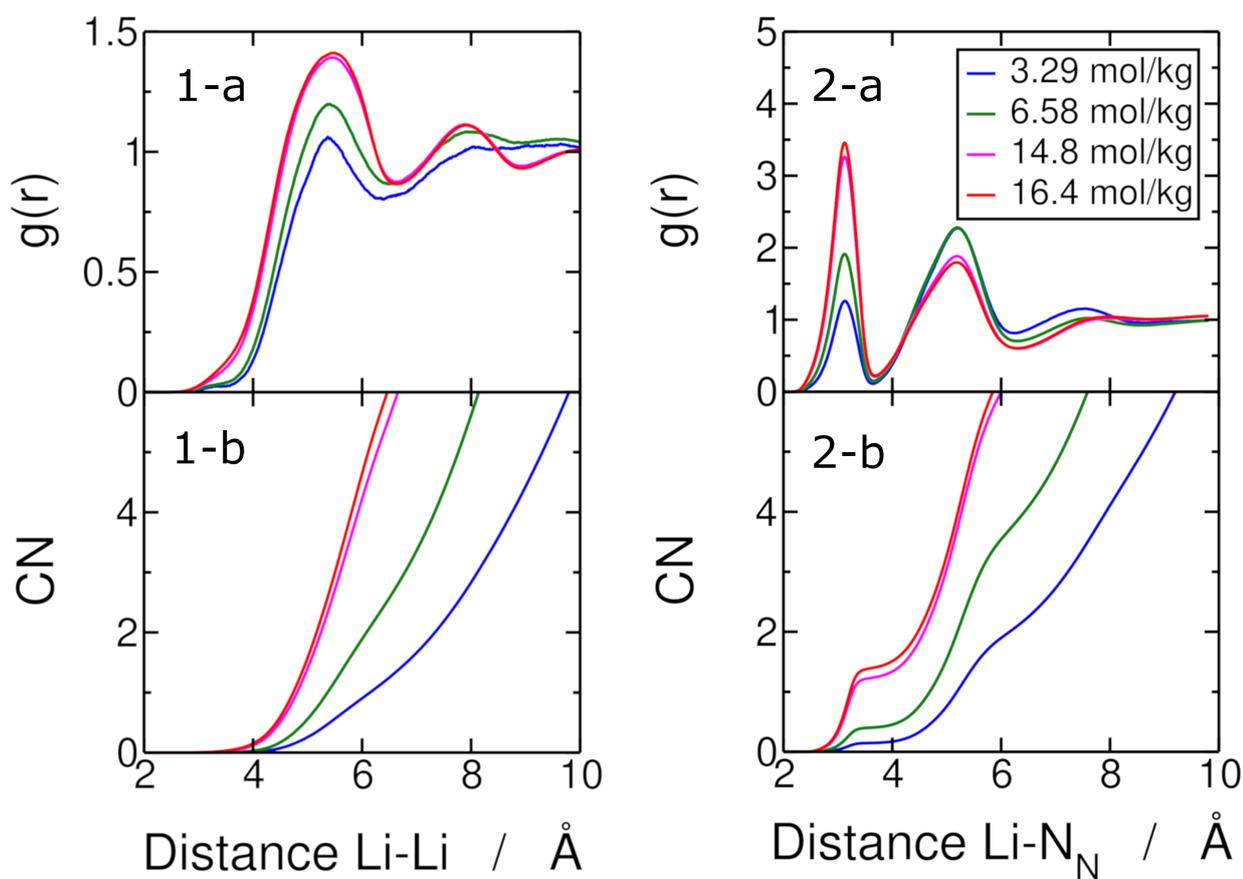


FIGURE 4.13 – Interaction entre les ions 1-a) Fonction de distribution radiale Li-Li et 1-b) nombre de coordination $CN(r_{\text{Li-Li}})$ correspondant, 2-a) Fonction de distribution radiale Li- N_N et 2-b) nombre de coordination $CN(r_{\text{Li-}N_N})$ correspondant pour différentes molalités simulées pour les mélanges binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

remplacée par un ion nitrate, toujours entouré de ses quatre molécules d'eau. De même, la confrontation de la figure 4.15 et de la représentation de gauche de la figure 4.16 permet de voir qu'à une molalité de $16,4 \text{ mol kg}^{-1}$ que le nitrate perd deux molécules d'eau en première sphère d'hydratation et n'en possède plus que deux (dont une qu'il partage avec le lithium : la molécule d'eau avec les liaisons magenta). Pour l'interaction entre les ions NO_3^- , la distance du premier pic varie entre $5,88 \text{ \AA}$ et $5,13 \text{ \AA}$. Le nombre de coordination de NO_3^- autour de NO_3^- varie entre $0,80$ pour la solution à $3,29 \text{ mol kg}^{-1}$ et $3,15$ pour la solution concentrée à $16,4 \text{ mol kg}^{-1}$. Cela signifie qu'il y a formation de paires de nitrates pour les solutions faiblement concentrées, formation de triplets de nitrates pour des concentrations proches de la saturation (12 mol kg^{-1}) et de quadruplets au-delà de la saturation. Pour l'interaction entre les oxygènes de l'eau O_W , la distance du premier pic varie de $2,73 \text{ \AA}$ à $2,78 \text{ \AA}$. Le nombre de coordination varie entre $3,97$ et $2,30$. Cela signifie simplement que des ions séparent les molécules d'eau. Ce qui est le plus intéressant ici, c'est la séparation nette entre deux groupes, les

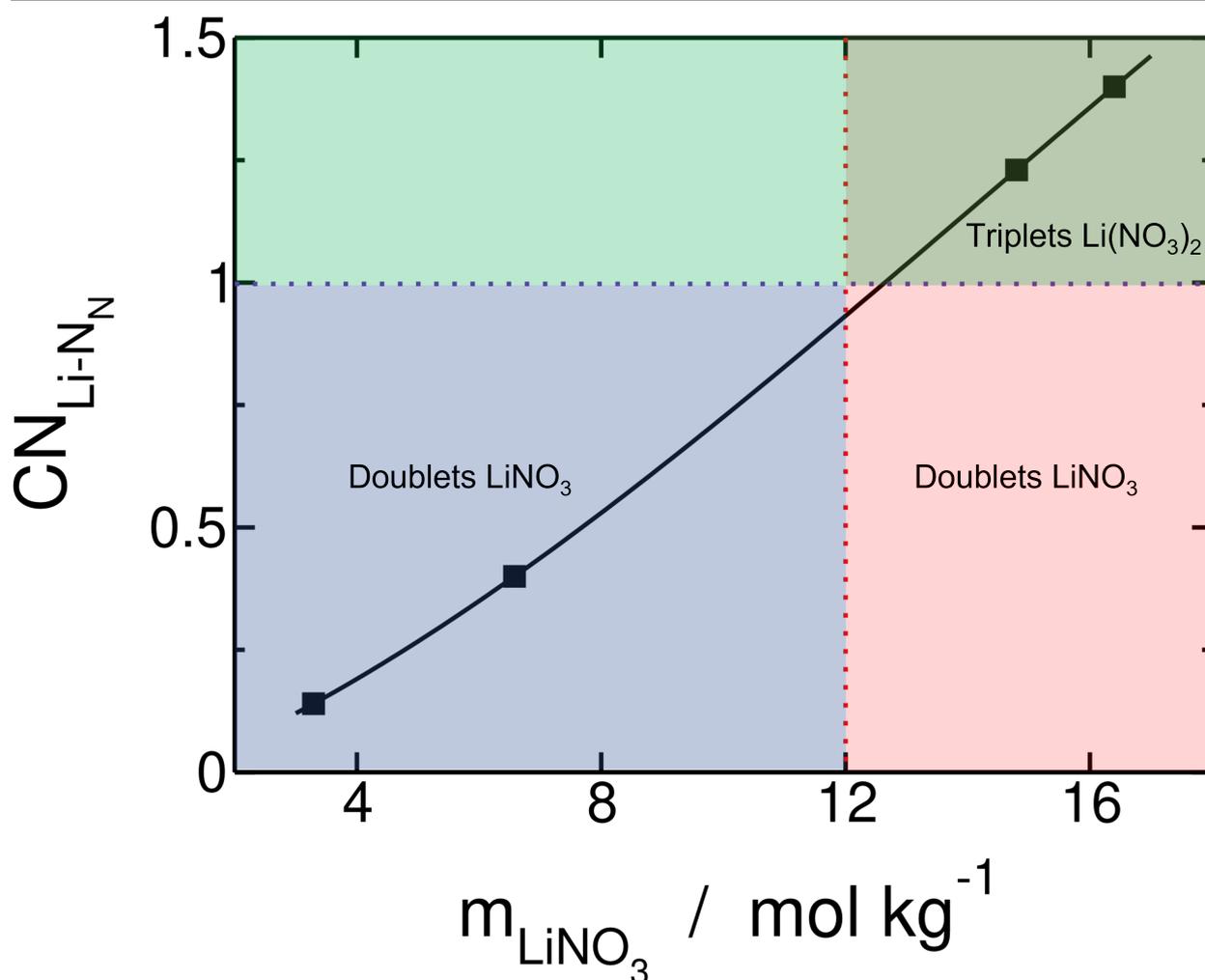


FIGURE 4.14 – Evolution du nombre de coordination CN entre Li^+ et N_N en fonction de la molalité m_B . La ligne en pointillés rouge représente la limite de saturation et la ligne en pointillés violette représente la courbe au delà de laquelle on retrouve des triplets $\text{Li}^+(\text{NO}_3^-)_2$.

courbes noire, bleue et verte correspondant aux solutions non saturées et les courbes magenta et rouge aux solutions saturées, qui elles ont une forme différente et un premier petit minimum beaucoup plus tôt que pour les autres molalités.

L'étude de la structure des solutions de $(\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ a donc permis de montrer que la coordination entre les ions Li^+ et NO_3^- et l'eau diminue à mesure que la concentration en sel augmente. Concernant l'interaction entre les paires d'ions, celle-ci augmente aussi à mesure que la concentration de sel augmente jusqu'à saturation (12 mol kg^{-1}). L'ion Li^+ est un ion kosmotrope tétraédrique.

L'étude du binaire $(\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ au delà des solutions saturées a permis de déterminer les enthalpies

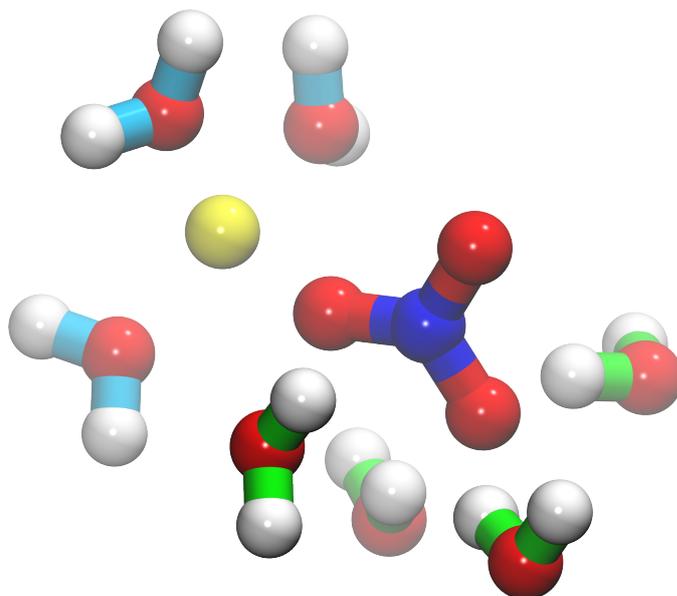


FIGURE 4.15 – Représentation de la paire Li^+NO_3^- avec ses molécules d'eau environnantes pour la solution à $3,29 \text{ mol kg}^{-1}$ (bleu cyan : première sphère de Li^+ et vert : première sphère de NO_3^-).

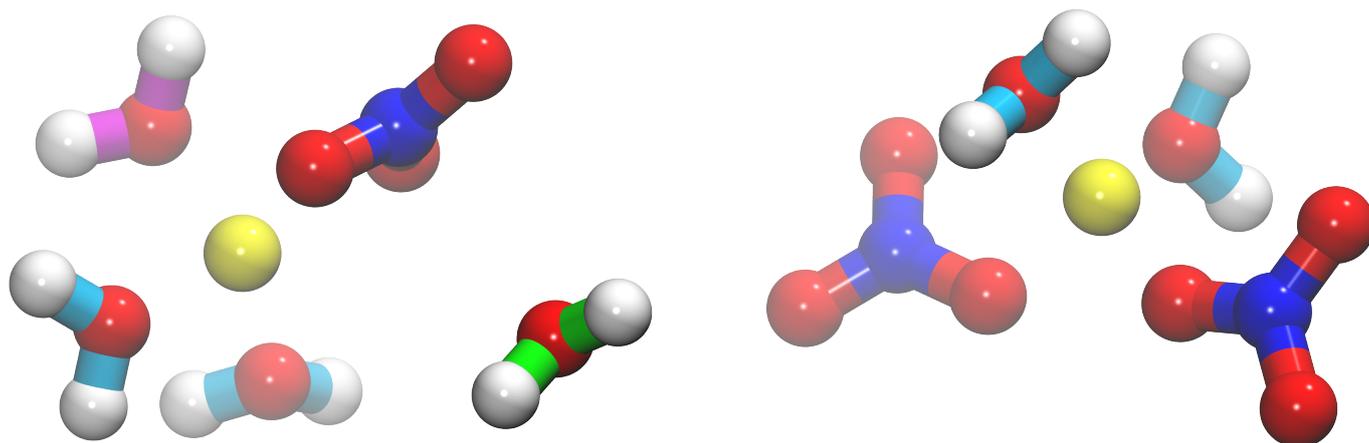


FIGURE 4.16 – Représentation de la paire Li^+NO_3^- (à gauche) et du triplet $\text{Li}^+(\text{NO}_3^-)_2$ (à droite) pour la solution à $16,4 \text{ mol kg}^{-1}$ (bleu cyan : première sphère de Li^+ , vert : première sphère de NO_3^- et magenta : première sphère commune à Li^+ et NO_3^-).

molaires partielles avec une bonne précision par rapport à la méthode de calcul des enthalpies molaires partielles en utilisant une référence et l'enthalpie de dilution avec une excellente précision par rapport aux données expérimentales de Wolf *et al.*. De plus, les $g(r)$ ont permis de montrer l'évolution des contacts de paires d'ions dans les solutions sursaturées. Ce type d'étude structurale permettrait, pour d'autres systèmes, de mieux comprendre les phénomènes de cristallisation en solution des différents sels.

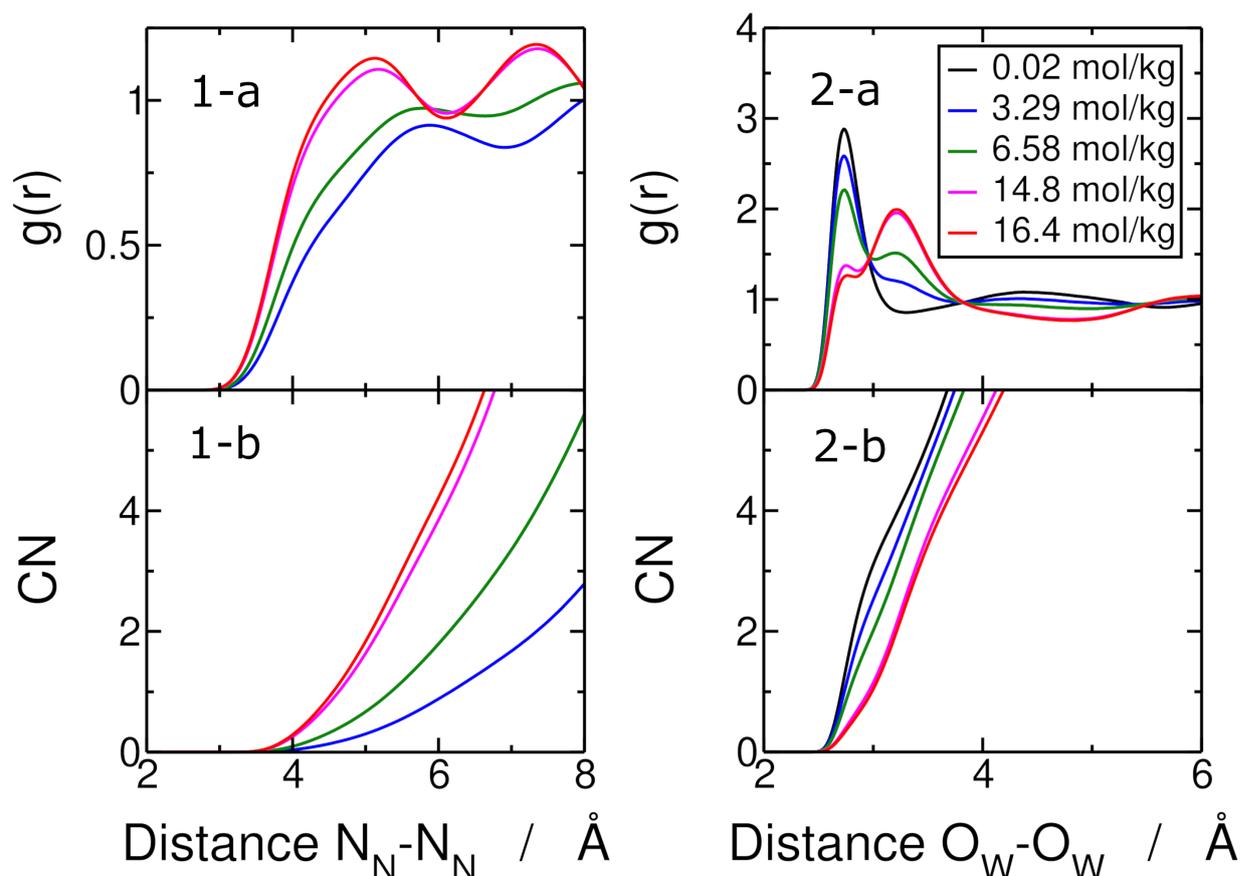


FIGURE 4.17 – Interaction entre les molécules d'eau 1-a) Fonction de distribution radiale N_N-N_N et 1-b) nombre de coordination $CN(r_{N_N-N_N})$ correspondant, 2-a) Fonction de distribution radiale O_W-O_W et 2-b) nombre de coordination $CN(r_{O_W-O_W})$ correspondant pour différentes molalités simulées pour les mélanges binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

Binaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$)

i) Thermodynamique des solutions binaires de nitrate d'uranyle

Pour le mélange binaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$), les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées dans les mêmes conditions de pression de température que pour le mélange binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) ($P = 1$ bar et $T = 298,15$ K), ce qui a permis de réaliser une première investigation purement théorique pour des solutions de la dilution infinie à la solution saturée, d'une part thermodynamique (enthalpie de dilution et enthalpies molaires partielles) et d'autre part structurale. En revanche, aucune expérience n'ayant été réalisée, il n'est pas possible de s'assurer de la justesse des résultats. Le nombre d'hydratation des ions UO_2^{2+} et NO_3^- et le degré de coordination entre UO_2^{2+} et NO_3^- ont pu être étudiés par l'intermédiaire des $g(r)$.

Les données brutes de dynamique moléculaire correspondant aux boîtes de simulation sont présentées dans le tableau 4.7. Un ajustement de $h(x)$ par l'équation 4.1 pour différentes valeurs de n a été réalisé. Les enthalpies molaires du mélange et les courbes ajustées correspondantes pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$ sont présentées sur la figure 4.18-a (respectivement les lignes bleue, rouge et verte correspondent aux ajustements pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$). Comme pour le mélange binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), il faut retirer le terme linéaire (Eq. 5.21) aux points bruts de simulation puis ajuster les données par l'équation 5.23. La figure 4.18-b montre les données $h_R(x)$ représentées en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Les courbes $h_R(x)$ obtenues sont des paraboles admettant des minimums, à $x = 0,105$ pour $n = 0$ et $n = 1$ et à $x = 0,103$ pour $n = 2$. Il est également possible de voir que l'ajustement pour $n = 2$ est moins bon que les autres ajustements $n = 0$ et $n = 1$, très similaires.

À partir des courbes ajustées, les enthalpies molaires partielles et l'enthalpie de dilution ont été calculées (Eq. 4.6, Eq. 4.10 et Eq. 4.7). Les paramètres ajustés C_k , a_k , L_k et B_k sont énumérés dans le tableau 4.8. La courbe représentant l'enthalpie molaire de l'eau h_W en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (voir la figure 4.19-a), dans la plage de calculs de dynamique moléculaire, $0 < x < 0,2286$, décroît quel que soit l'ajustement considéré, avec les ajustements pour $n = 0$ et $n = 1$ proches. Un point d'inflexion est retrouvé, seulement pour l'ajustement $n = 2$ pour $x \approx 0,148$ et au point de coordonnées $(0,148; -39)$, la courbe qui était convexe devient alors concave.

L'enthalpie h_W^∞ est respectivement de $-33,554 \text{ kJ mol}^{-1}$, de $-33,556 \text{ kJ mol}^{-1}$ et de $-33,566 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$. La moyenne de ces valeurs est $-33,558 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'écart type de $0,006 \text{ kJ mol}^{-1}$. La valeur moyenne limite et celle calculée dans la section précédente, $-33,593 \text{ kJ mol}^{-1}$ (voir 4.1), sont très proches, l'erreur relative étant de 0,10 %.

L'enthalpie de dilution est représentée en fonction de la molalité en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (voir la figure 4.20). Cette grandeur est calculée en soustrayant l'enthalpie molaire de l'eau pure de l'enthalpie molaire partielle de l'eau. A la limite de saturation, fixée à $m_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2} = 3,21 \text{ mol kg}^{-1}$, par calculs de dynamique moléculaire, on trouve une enthalpie de dilution de $\Delta_{\text{dil}}H = -720 \text{ J mol}^{-1}$ pour $n = 0$,

$\Delta_{\text{dil}}H = -712 \text{ J mol}^{-1}$ pour $n = 1$ et $\Delta_{\text{dil}}H = -627 \text{ J mol}^{-1}$ pour $n = 2$.

Enfin, l'enthalpie molaire partielle du sel $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ est représentée en fonction de sa fraction molaire (voir la figure 4.19-b). La courbe représentant l'enthalpie molaire du sel de nitrate d'uranyle h_B en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (voir la figure 4.19-b), dans la plage de calculs de dynamique moléculaire, $0 < x < 0,2286$, croît quel que soit l'ajustement considéré, avec les ajustements pour $n = 0$ et $n = 1$ indifférenciables. Un point d'inflexion est retrouvé, comme pour $h_W(x)$, seulement pour l'ajustement $n = 2$ pour $x \approx 0,091$ et au point de coordonnées $(0,091; -2097)$, la courbe change de convexité (convexe avant et concave après). Nous avons donné une première estimation de h_B^∞ à partir des simulations des ions seuls à dilution infinie dans l'eau. L'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle avait été estimée à $-2036 \text{ kJ mol}^{-1}$ (voir 4.1). Nous retrouvons ici, une enthalpie de $-2139 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 0$ et $n = 1$ et de $-2135 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 2$. La moyenne de ces valeurs est $-2138 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'écart type de $2,2 \text{ J mol}^{-1}$. La valeur moyenne limite et celle calculée dans la section précédente ($-2137 \text{ kJ mol}^{-1}$) sont très proches, avec une erreur relative de 0,04 %.

TABLE 4.7 – Composition des mélanges binaires ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) ^a Fraction molaire en nitrate d'uranyle, ^b Nombre de molécules de nitrate d'uranyle, ^c Nombre de molécules d'eau, ^d Molalité du nitrate d'uranyle (mol kg^{-1} de H_2O), ^e Densité du mélange (g cm^{-3}), ^f Fluctuation de la densité (g cm^{-3}), ^g Enthalpie molaire du mélange (kJ mol^{-1}) et ^h Fluctuations de l'enthalpie molaire du mélange (kJ mol^{-1})

^a $x_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$	^b $N_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$	^c $N_{\text{H}_2\text{O}}$	^d $m_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$	^e d	^f Δd	^g h	^h Δh
0,0000	0	3375	0,0000	1,0011	0,0026	-33,8055	0,1439
0,0003	1	3375	0,0164	1,0057	0,0026	-34,1828	0,1411
0,0006	2	3375	0,0329	1,0107	0,0027	-34,8065	0,1421
0,0012	4	3375	0,0658	1,0203	0,0027	-36,0498	0,1463
0,0018	6	3375	0,0987	1,0300	0,0026	-37,2975	0,1443
0,0030	10	3375	0,1645	1,0491	0,0026	-39,7745	0,1405
0,0041	14	3375	0,2302	1,0680	0,0027	-42,2464	0,1416
0,0106	36	3375	0,5921	1,1677	0,0030	-55,7393	0,1426
0,0212	73	3375	1,2006	1,3217	0,0033	-77,9998	0,1433
0,0316	110	3375	1,8090	1,4607	0,0035	-99,7770	0,1442
0,0423	149	3375	2,4504	1,5924	0,0037	-122,1026	0,1433
0,0528	188	3375	3,0918	1,7132	0,0041	-144,0310	0,1538
0,1290	500	3375	8,2228	2,3576	0,0044	-301,2270	0,1753
0,2286	1000	3375	16,4457	2,7953	0,0032	-502,2322	0,1812

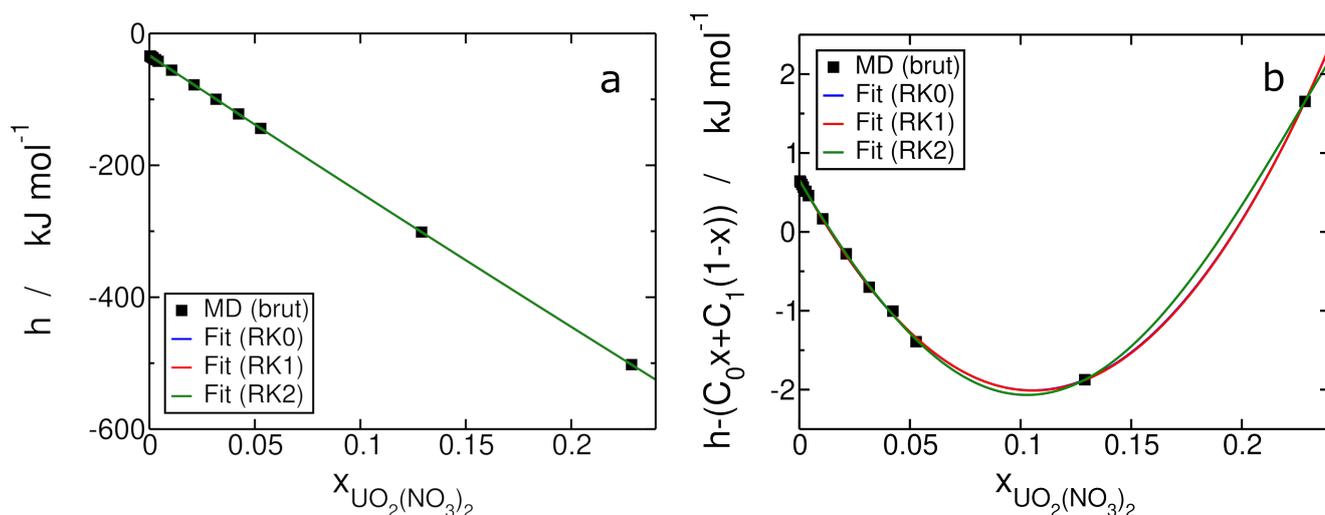


FIGURE 4.18 – (a) Enthalpie molaire en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ pour le mélange ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) : les carrés noirs correspondent aux données brutes de dynamique moléculaire et les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux ajustements des points bruts de dynamique moléculaire par l'équation 4.1 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$, (b) Enthalpie molaire à laquelle on a soustrait le terme linéaire $C_0x + (1 - x)C_1$ en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ pour le mélange ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) : les carrés noirs correspondent aux données brutes de dynamique moléculaire et les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux ajustements des points bruts par l'équation 5.22 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$.

TABLE 4.8 – Paramètres ajustés pour le mélange binaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) avec la méthode modifiée de Redlich et Kister

n	C_0	C_1	a_0	a_1	a_2	L_0	L_1	B_0	B_1
terme linéaire	-2089,01	-34,2197							
0			-241,055			190,939	0,0666	-1898,071	-33,554
1			-256,387	-6,475		200,069	0,664	-1888,941	-33,556
2			3259,25	2345,83	734,277	1693,80	0,0654	-3782,81	-33,566

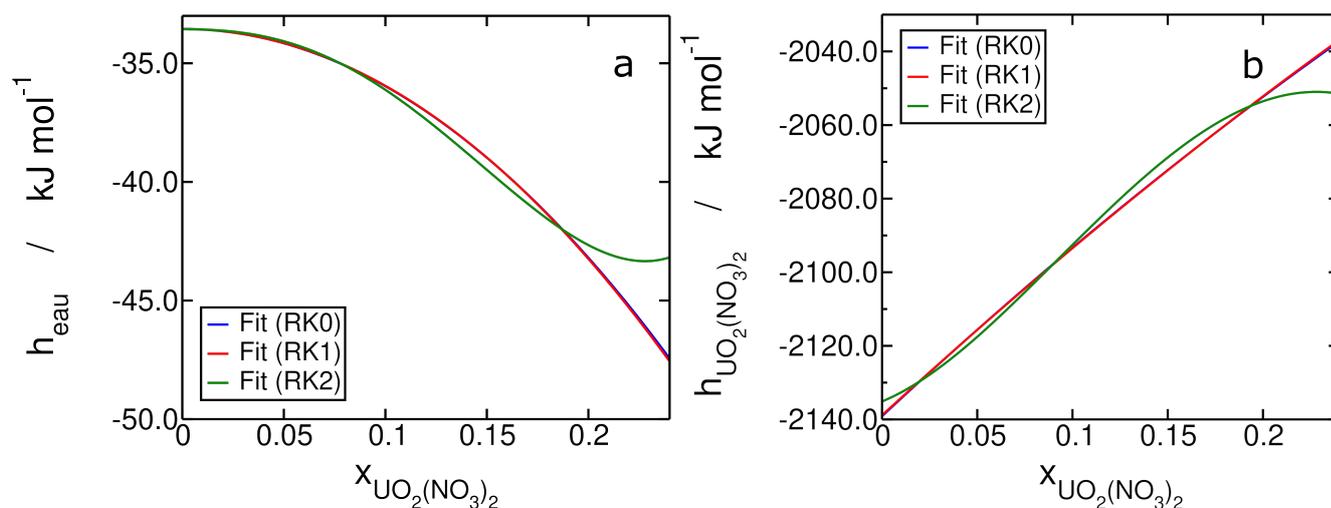


FIGURE 4.19 – Enthalpies molaires partielles (a) de l'eau et (b) de l' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ pour le mélange ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) : les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux enthalpies molaires partielles obtenues pour les équations 4.6 et 4.10 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$.

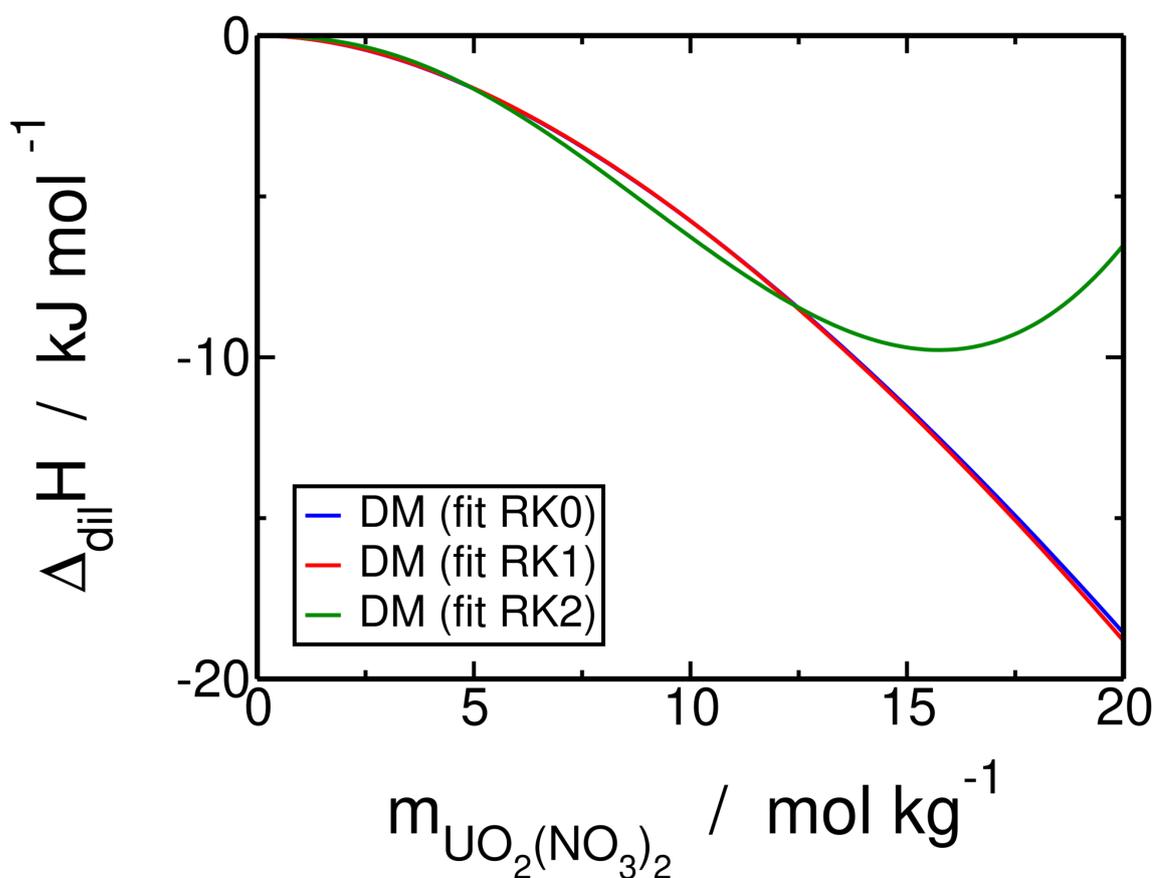


FIGURE 4.20 – Enthalpie de dilution en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ pour le mélange ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) : les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement à l'enthalpie de dilution obtenue par dynamique moléculaire pour les équations 4.7 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$.

ii) Structure des solutions binaires de nitrate d'uranyle

L'étude de la structure des solutions de $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O})$ de la solution infiniment diluée à la solution sursaturée a permis de déterminer la nature et la composition de la première sphère d'hydratation de l'ion uranyle UO_2^{2+} . Le tableau 4.9 récapitule les maximums r de la première sphère et le nombre de coordination CN correspondant pour chaque fonction de distribution radiale étudiée. La figure 4.21-1 représente les boîtes cubiques de simulation pour les concentrations de $3,09 \text{ mol kg}^{-1}$ et de $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. La figure 4.22 montre les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination de l'eau dans l'environnement proche de l'ion UO_2^{2+} . Le premier pic pour l'atome O_W se situe à environ $2,42\text{-}2,43 \text{ \AA}$ quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination entre UO_2^{2+} et O_W varie entre 5 pour la solution infiniment diluée (voir figure 4.23) et 3,16 pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. L'eau environnante autour du cation UO_2^{2+} diminue donc à mesure que la concentration en sel augmente, tout comme pour la solution binaire $(\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$.

TABLE 4.9 – Maximum du premier pic r des fonctions de distributions radiales et nombre de coordination CN pour le mélange $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O})$

$m_B (\text{mol kg}^{-1})$	0,02	3,09	8,22
$r_{\text{U}_R-\text{O}_W} (\text{\AA})$	2,43	2,43	2,42
$\text{CN}_{\text{U}_R-\text{O}_W}$	5,00	4,49	3,16
$r_{\text{U}_R-\text{N}_N} (\text{\AA})$	-	3,68	3,68
$\text{CN}_{\text{U}_R-\text{N}_N}$	-	0,51	1,84
$r_{\text{U}_R-\text{U}_R} (\text{\AA})$	-	6,11	6,11
$\text{CN}_{\text{U}_R-\text{U}_R}$	-	0,43	2,21
$r_{\text{N}_N-\text{N}_N} (\text{\AA})$	-	4,16	4,09
$\text{CN}_{\text{N}_N-\text{N}_N}$	-	0,30	1,03
$r_{\text{O}_W-\text{O}_W} (\text{\AA})$	2,74	2,74	2,73
$\text{CN}_{\text{O}_W-\text{O}_W}$	1,37	1,17	0,90

Pour l'interaction entre les atomes U_R et N_N , la distance du premier pic est de $3,68 \text{ \AA}$ quelle que soit la molalité du sel. Le nombre de coordination de N_N autour de U_R varie entre 0,51 pour la solution à $3,09 \text{ mol kg}^{-1}$ et 1,84 pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. L'uranyle qui était entouré (dans son plan équatorial) par 5 molécules d'eau (voir figure 4.23) à dilution infinie perd une molécule d'eau à $3,09 \text{ mol kg}^{-1}$ qui est remplacée par un ion nitrate et il se retrouve donc entouré de quatre molécules d'eau (voir figure 4.24). Ainsi, nous avons formation d'un doublet UO_2NO_3^+ pour de faibles concentrations en sel d'uranyle. A la concentration de $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$, l'uranyle perd de nouveau une

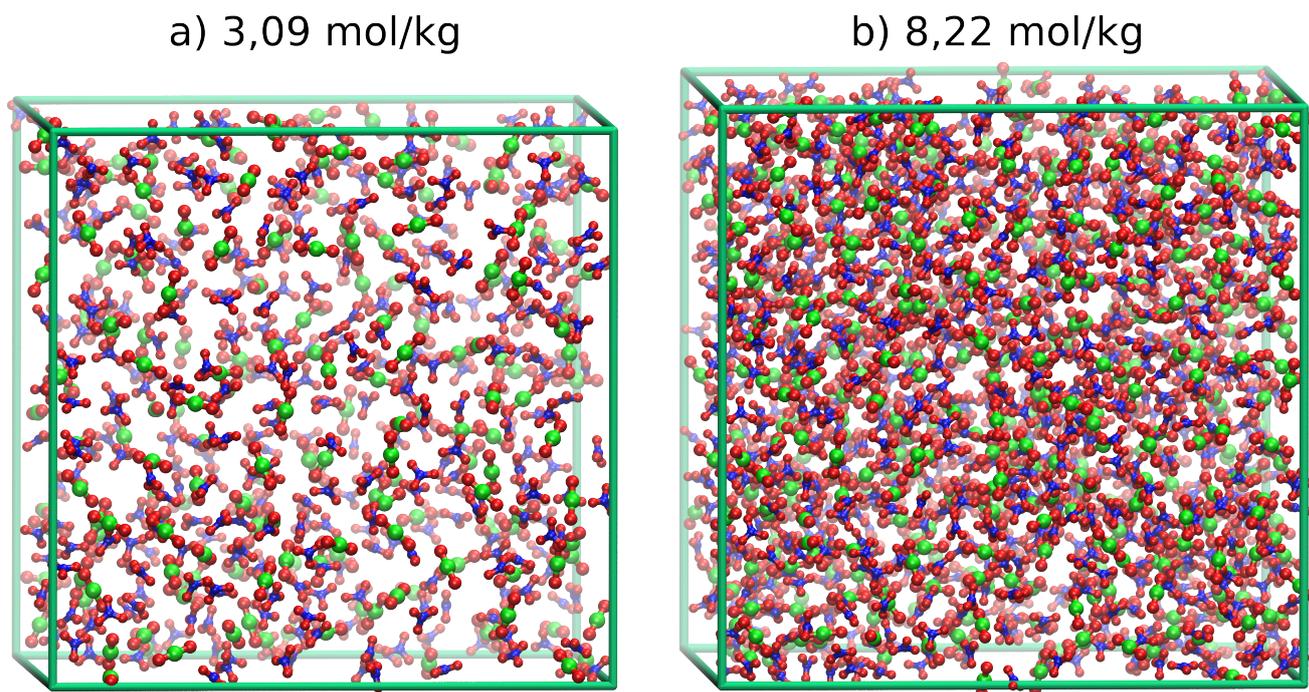


FIGURE 4.21 – Représentation des boîtes de simulation. a) Solution binaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) à $3,09 \text{ mol kg}^{-1}$ (Boîte cubique de 50 \AA de côté, 188 sels de nitrate d’uranyle) et b) Solution binaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$ (Boîte cubique de 56 \AA de côté, 500 sels de nitrate d’uranyle).

molécule d’eau (il n’est entouré que de 3 molécules d’eau) pour former un triplet $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (voir figure 4.24 au milieu). On observe également des triplets $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ avec seulement deux molécules d’eau (voir figure 4.24 à gauche) et des quadruplets avec trois ions nitrates et deux molécules d’eau. On notera par ailleurs que la distance $r_{\text{U}_R-\text{N}_N}$ est plus grande que $r_{\text{Li}-\text{N}_N}$ ($3,13 \text{ \AA}$), sans doute parce que l’ion lithium s’organise de façon tétraédrique et l’uranyle de manière pentahédrique, laissant ainsi plus de place à l’ion nitrate pour s’insérer en première sphère.

Pour l’interaction entre les ions UO_2^{2+} , la distance du premier pic $r_{\text{U}_R-\text{U}_R}$ est de $6,11 \text{ \AA}$ pour toutes les concentrations. Le nombre de coordination de U_R autour de U_R est respectivement de 0,43 pour la solution à $3,09 \text{ mol kg}^{-1}$ et de 2,21 pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. Compte tenu de cela, il est possible d’observer des paires d’ UO_2^{2+} à une distance assez élevée pour les solutions avant saturation ($3,21 \text{ mol kg}^{-1}$) et des triplets dans les solutions concentrées au-delà de $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$.

Pour l’interaction entre les ions NO_3^- , la distance du premier pic $r_{\text{N}_N-\text{N}_N}$ varie entre $4,16 \text{ \AA}$ et $4,09 \text{ \AA}$ (voir Fig. 4.26-2). Le nombre de coordination de N_N autour de N_N varie entre 0,30 pour la

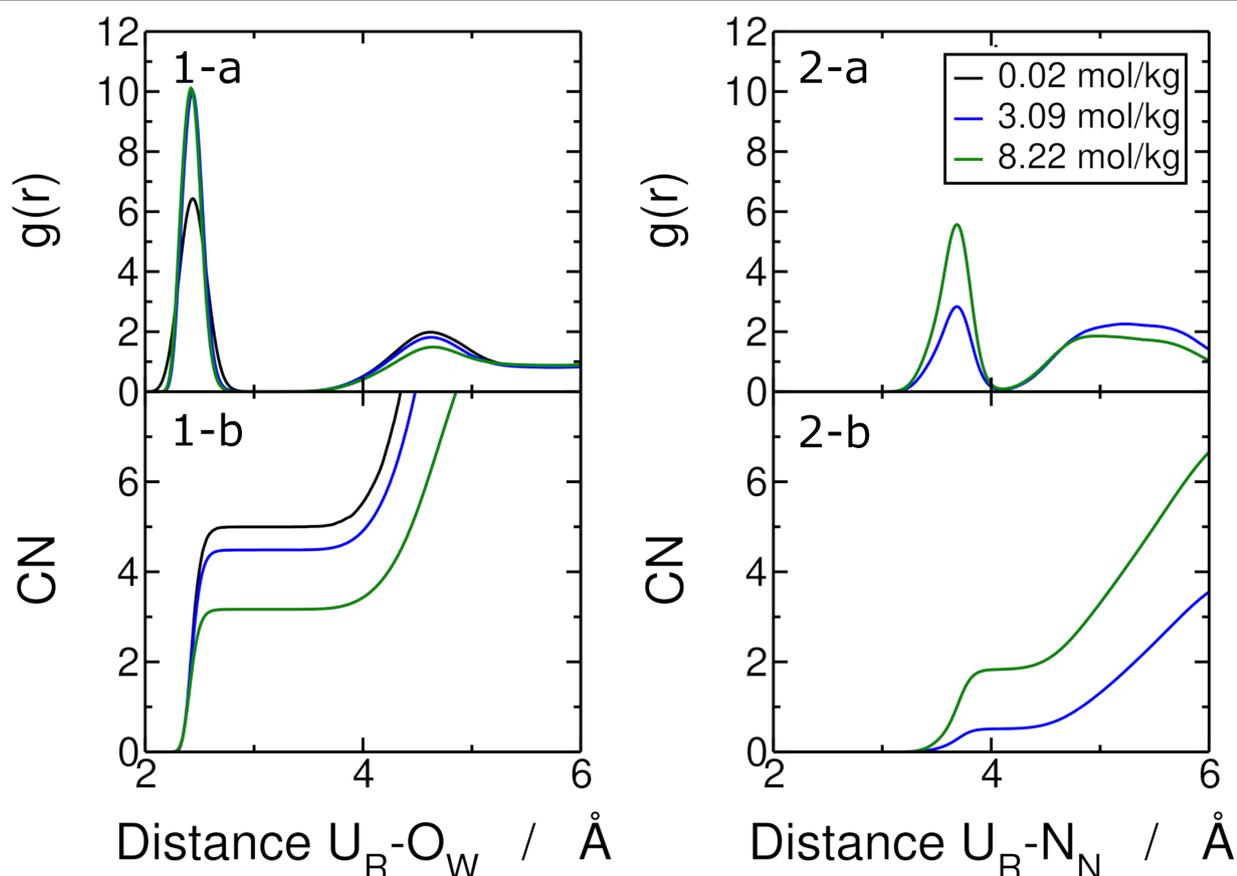


FIGURE 4.22 – Hydratation de l'ion uranyle 1-a) Fonction de distribution radiale U_R-O_W et 1-b) nombre de coordination $CN(r_{U_R-O_W})$ correspondant, 2-a) Fonction de distribution radiale U_R-N_N et 2-b) le nombre de coordination $CN(r_{U_R-N_N})$ correspondant pour différentes molalités simulées pour les mélanges binaires $(UO_2(NO_3)_2 + H_2O)$

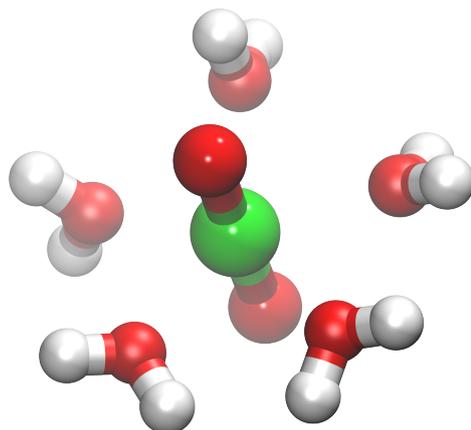


FIGURE 4.23 – Représentation de l'hydratation de l'ion uranyle. La première sphère d'hydratation contient $N_{hyd} = 5$ molécules d'eau

solution à $3,09 \text{ mol kg}^{-1}$ et $1,03$ pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. Cela signifie qu'il y a formation de paires de nitrates pour les solutions faiblement concentrées et formation de triplets de nitrates pour des concentrations proches de la saturation ($3,21 \text{ mol kg}^{-1}$). Pour l'interaction entre les

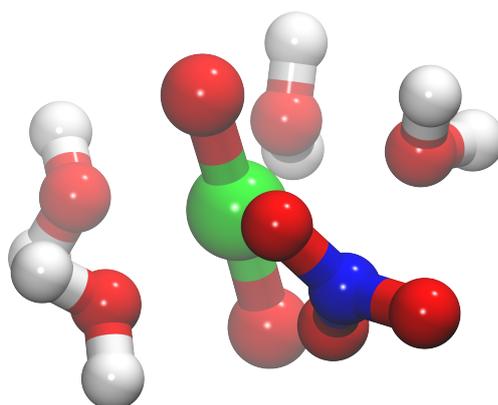


FIGURE 4.24 – Représentation de la paire UO_2NO_3^+ avec ses molécules d'eau environnantes pour la solution à $3,09 \text{ mol kg}^{-1}$ pour la solution binaire $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O})$.

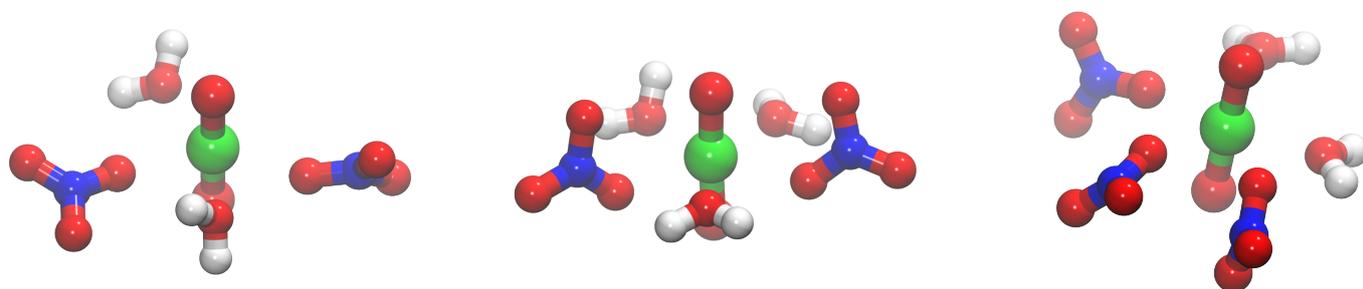


FIGURE 4.25 – Représentation des paires UO_2NO_3^+ (à gauche et au milieu) et du triplet $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (à droite) pour la solution à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$ pour la solution binaire $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O})$.

oxygènes de l'eau O_W (voir Fig. 4.27), la distance du premier pic varie de $2,74 \text{ \AA}$ à $2,73 \text{ \AA}$. Le nombre de coordination varie entre 1,37 et 0,90. Cela signifie simplement que des ions séparent les molécules d'eau. Comme pour les solutions de nitrate de lithium, on peut voir une séparation des courbes en deux groupes - cependant beaucoup moins nette - le premier groupe de courbes formé de solutions faiblement concentrées et le second groupe (courbes bleue, verte et rouge) formé de solutions proches de la saturation et au-delà de cette limite ($3,21 \text{ mol kg}^{-1}$). Les courbes du second groupe ne présentent pas de premier minimum.

L'étude du binaire $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O})$ au-delà des solutions saturées a permis de déterminer les enthalpies molaires partielles avec une bonne précision en comparaison de la méthode de calcul des enthalpies molaires partielles utilisant une référence. Dans l'avenir, il serait intéressant de mesurer les chaleurs de dilution du nitrate d'uranyle sans sel de fond dans l'eau. L'étude de la structure de ces solutions a permis de montrer que la coordination entre les ions UO_2^{2+} et NO_3^- et l'eau diminuait, que

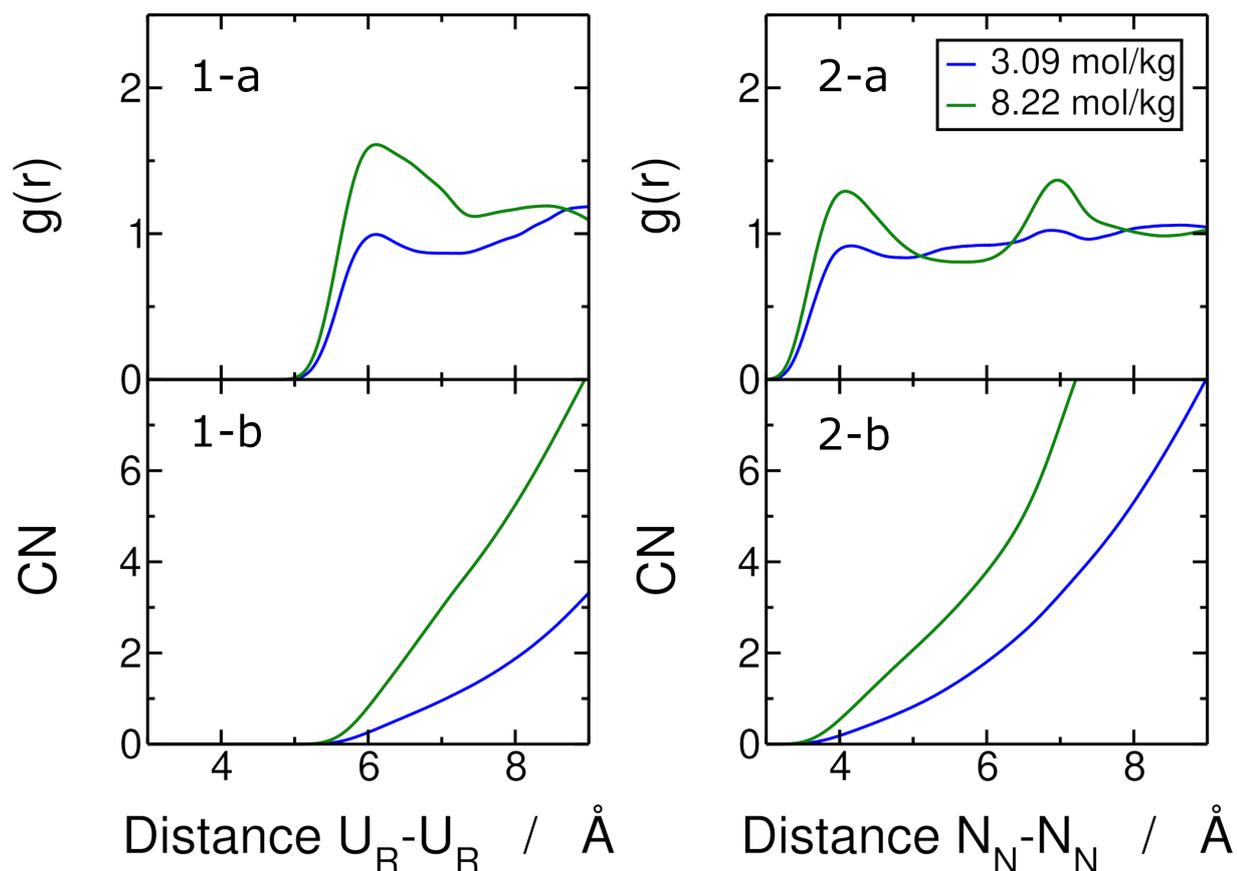


FIGURE 4.26 – Interaction entre les paires d'ions 1-a) Fonction de distribution radiale $U_R - U_R$ et 1-b) nombre de coordination $CN(r_{U_R-U_R})$ correspondant, 2-a) Fonction de distribution radiale $N_N - N_N$ et 2-b) le nombre de coordination $CN(r_{N_N-N_N})$ correspondant pour différentes molalités simulées pour les mélanges binaires $(UO_2(NO_3)_2 + H_2O)$.

des doublets et des triplets apparaissaient à mesure que la concentration en sel augmentait. Les $g(r)$ ont donc permis de montrer l'évolution des contacts de paires d'ions dans les solutions sursaturées.

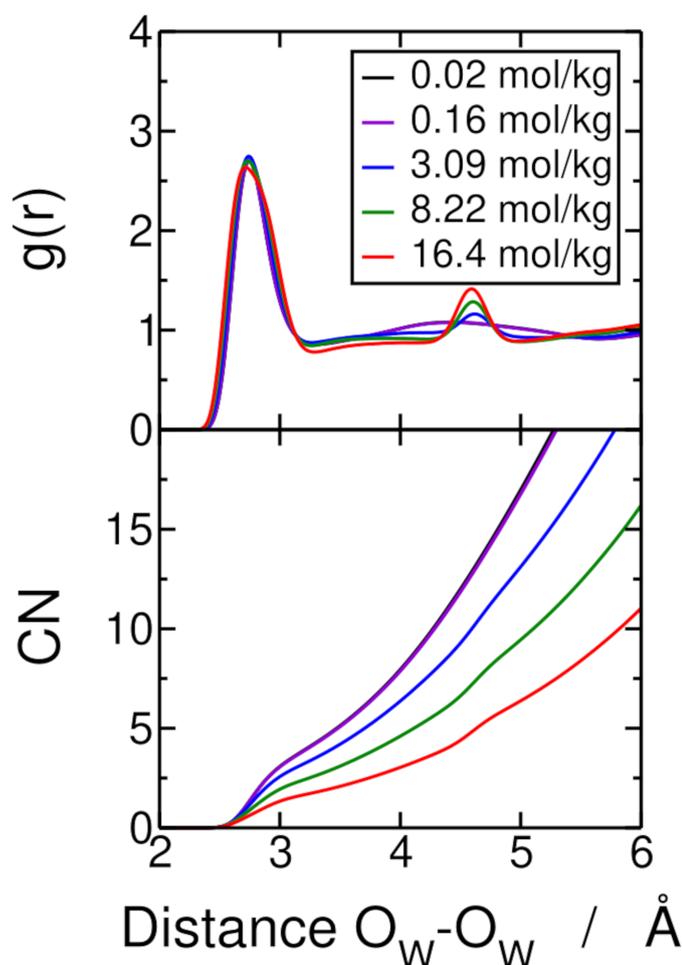


FIGURE 4.27 – 1-a) Interaction entre les molécules d'eau Fonction de distribution radiale O_W-O_W et 1-b) nombre de coordination $CN(r_{O_W-O_W})$ correspondant pour différentes molalités simulées pour les mélanges binaires ($UO_2(NO_3)_2 + H_2O$)

Ternaire ($LiNO_3 + UO_2(NO_3)_2 + H_2O$)

i) Thermodynamique des solutions ternaires de nitrate d'uranyle et de lithium

Les simulations de dynamique moléculaire des mélanges binaires ($LiNO_3 + H_2O$) et ($UO_2(NO_3)_2 + H_2O$) ont été présentées dans les paragraphes précédents. Une expérience de dilution du mélange ternaire ($LiNO_3 + UO_2(NO_3)_2 + H_2O$) à molalité $m_{LiNO_3} = 3,34 \text{ mol kg}^{-1}$ constante dans une faible gamme de molalité en nitrate d'uranyle $[0,05 ; 0,07]$ a été réalisée. Des simulations de dynamique moléculaire ont alors été entreprises en vue de vérifier, comme pour les mélanges binaires, qu'il est possible d'estimer l'évolution de l'enthalpie de dilution avec une bonne précision. Dans ce paragraphe, les résultats des simulations des mélanges ternaires à molalité $m_{LiNO_3} = 3,29 \text{ mol kg}^{-1}$ constante dans la gamme de molalité en nitrate d'uranyle $[0 ; 2,45]$ ($P = 1 \text{ bar}$ et $T = 298,15 \text{ K}$) sont présentés. Cette étude a permis de calculer les grandeurs thermodynamiques et de déterminer la

structure de ces mélanges en étudiant l'influence de la structure du sel de fond (nitrate de lithium) sur la structure du nitrate d'uranyle. L'influence de la molalité $m_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$ sur l'hydratation des ions UO_2^{2+} , NO_3^- et Li^+ ainsi que la coordination entre les paires d'ions ainsi qu'entre les ions et l'eau a été étudiée.

Les données brutes de dynamique moléculaire correspondant aux boîtes de simulations sont présentées dans le tableau 4.10. Un ajustement de $h(x)$ pour le ternaire par l'équation 4.1 a été réalisé pour différentes valeurs de n . Les données brutes de l'enthalpie et les courbes ajustées correspondantes pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$ sont présentées sur la figure 4.29-a (respectivement les carrés noirs et les lignes bleue, rouge et verte correspondent aux données brutes et aux ajustements pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$).

TABLE 4.10 – Composition des mélanges ternaires ^a Fraction molaire en nitrate d'uranyle, ^b Fraction molaire en nitrate de lithium, ^c Nombre de molécules de nitrate d'uranyle, ^d Nombre de molécules de nitrate de lithium, ^e Nombre de molécules d'eau, ^f Molalité du nitrate d'uranyle (mol kg^{-1} de H_2O), ^g Densité du mélange (g cm^{-3}), ^h Fluctuation de la densité (g cm^{-3}), ⁱ Enthalpie molaire du mélange (kJ mol^{-1}) et ^j Fluctuations de l'enthalpie molaire du mélange (kJ mol^{-1})

^a $x_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$	^b x_{LiNO_3}	^c $N_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$	^d N_{LiNO_3}	^e $N_{\text{H}_2\text{O}}$	^f $m_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$	^g d	^h Δd	ⁱ h	^j Δh
0,0000	0,0559	0	200	3375	0,00	1,0756	0,0026	-78,4867	0,1337
0,0003	0,0559	1	200	3375	0,02	1,0798	0,0026	-79,0538	0,1318
0,0006	0,0559	2	200	3375	0,03	1,0842	0,0026	-79,6347	0,1360
0,0011	0,0559	4	200	3375	0,07	1,0922	0,0027	-80,7527	0,1390
0,0017	0,0559	6	200	3375	0,10	1,1008	0,0026	-81,9254	0,1377
0,0028	0,0558	10	200	3375	0,16	1,1172	0,0027	-84,2075	0,1367
0,0039	0,0557	14	200	3375	0,23	1,1334	0,0027	-86,4805	0,1374
0,0100	0,0554	36	200	3375	0,59	1,2199	0,0029	-98,9085	0,1357
0,0200	0,0548	73	200	3375	1,20	1,3550	0,0033	-119,3887	0,1419
0,0299	0,0543	110	200	3375	1,81	1,4777	0,0035	-139,4240	0,1427
0,0400	0,0537	149	200	3375	2,45	1,5956	0,0041	-160,0586	0,1463
0,1227	0,0491	500	200	3375	8,22	2,2992	0,0052	-326,5716	0,1531

De la même manière que pour les mélanges binaires aqueux, le terme linéaire (Eq. 5.21) a été retiré aux points bruts de simulation puis ajusté par l'équation 5.23. La figure 4.29-b montre les données $h_R(x)$ représentées en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Les courbes $h_R(x)$ obtenues sont des paraboles admettant des minimums, à $x = 0,019$ pour $n = 0$ et à $x = 0,017$ pour $n = 1$ et $n = 2$. Il est également possible de voir que l'ajustement pour $n = 2$ est moins bon que les autres ajustements $n = 0$ et $n = 1$, surtout pour des fractions molaires $x > 0,01$.

À partir des courbes $h_R(x)$ ajustées, les enthalpies molaires partielles et l'enthalpie de dilution ont été calculées (Eq. 4.6, Eq. 4.10 et Eq. 4.9). Les paramètres ajustés C_k , a_k , L_k et B_k sont répertoriés dans le tableau 4.11. La courbe représentant l'enthalpie molaire de l'eau h_W en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (voir la figure 4.30-a), décroît dans la plage de calculs de dynamique moléculaire, $0 < x < 0,04$, et ce quel que soit l'ajustement. Un point d'inflexion est retrouvé, seulement pour l'ajustement $n = 1$ pour $x \approx 0,027$ et au point de coordonnées $(0,027 ; -78)$, la courbe qui était convexe devient concave.

Précédemment, l'enthalpie molaire du solvant LiNO_3 à la molalité $m_{\text{LiNO}_3} = 2,88 \text{ mol kg}^{-1}$ a été estimée à $-77,922 \text{ kJ mol}^{-1}$ par l'équation 4.11. L'enthalpie h_S^∞ est respectivement de $-78,491 \text{ kJ mol}^{-1}$, de $-78,487 \text{ kJ mol}^{-1}$ et de $-78,486 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$. La moyenne de ces valeurs est $-78,488 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'écart type de $0,003 \text{ kJ mol}^{-1}$. La valeur moyenne limite et celle calculée dans la section précédente sont relativement proches, avec une erreur relative de 0,72 %.

L'enthalpie de dilution est représentée en fonction de la molalité en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (voir la figure 4.28). La limite de saturation n'étant pas définie pour les mélanges ternaires, nous ne pouvons donc pas donner l'enthalpie de dilution à cette valeur. Contrairement aux mélanges binaires, les enthalpies de dilution obtenues par simulation par les différents ajustements sont nettement différentiables entre elles et toutes décroissantes. Malgré la faible gamme de mesures expérimentales dans laquelle les expériences de dilution ont été réalisées, on observe que l'amplitude de l'enthalpie de dilution expérimentale correspond à l'amplitude de l'enthalpie de dilution obtenue par dynamique moléculaire. Enfin,

l'enthalpie molaire partielle du sel $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ est représentée en fonction de sa fraction molaire (voir la figure 4.30-b) dans la plage de calculs de dynamique moléculaire, $0 < x < 0,04$. Les courbes sont croissantes quel que soit l'ajustement considéré.

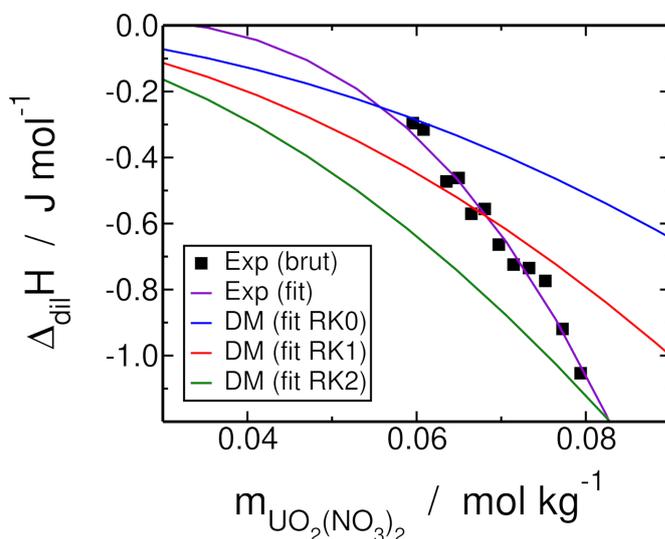


FIGURE 4.28 – Enthalpie de dilution en fonction de la molalité en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$: (a) les carrés noirs et la ligne violette correspondent respectivement aux valeurs expérimentales mesurées pour ce travail et aux valeurs ajustées correspondantes et les lignes bleu, rouge et verte correspondent respectivement à l'enthalpie de dilution obtenue par dynamique moléculaire pour les équations 4.9 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$, (b) l'écart au carré entre les valeurs expérimentales et celles déterminés par dynamique moléculaire est calculé et représenté en fonction de la molalité en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Dans la cas de l'ajustement pour $n = 0$, la courbe représentant l'évolution de h_B en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ est quasi-linéaire. Aucun point d'inflexion n'est retrouvé pour les courbes correspondant aux ajustements $n = 0$ et $n = 1$ et ces courbes ont une allure concave. En revanche, pour la courbe correspondant à l'ajustement $n = 2$, un unique point d'inflexion est retrouvé pour $x \approx 0,025$ et au-delà du point de coordonnées $(0,025 ; -2114)$ la courbe, initialement concave devient convexe. L'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle avait précédemment été estimé à $-2137 \text{ kJ mol}^{-1}$ (voir 4.1). Nous retrouvons ici, une enthalpie de $-2128 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 0$, de $-2130 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 1$ et $-2132 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 2$. La moyenne de ces valeurs est $-2130 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'écart type de $2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. La valeur moyenne limite et celle calculée dans la section précédente ($-2137 \text{ kJ mol}^{-1}$) sont très proches, avec une erreur relative de 0,27 %.

La méthode permettant de déterminer les enthalpies des sels à dilution infinie à partir de simulations de dynamique moléculaire des ions seuls dans l'eau est une bonne estimation pour les mélanges binaires, mais dans une moindre mesure pour les mélanges ternaires, compte tenu, de la différence du solvant considéré.

TABLE 4.11 – Paramètres ajustés pour le mélange ternaire ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) avec la méthode modifiée de *Redlich et Kister*

n	C_0	C_1	a_0	a_1	a_2	L_0	L_1	B_0	B_1
terme linéaire	-2117,89	-78,5221							
0			-275,054			264,869	0,0313	-1853,020	-78,491
1			3598,40	1344,610		-2266,26	0,035	-4384,15	-78,487
2			-17801	-103511	-27273	98549,2	0,036	-96432,3	-78,486

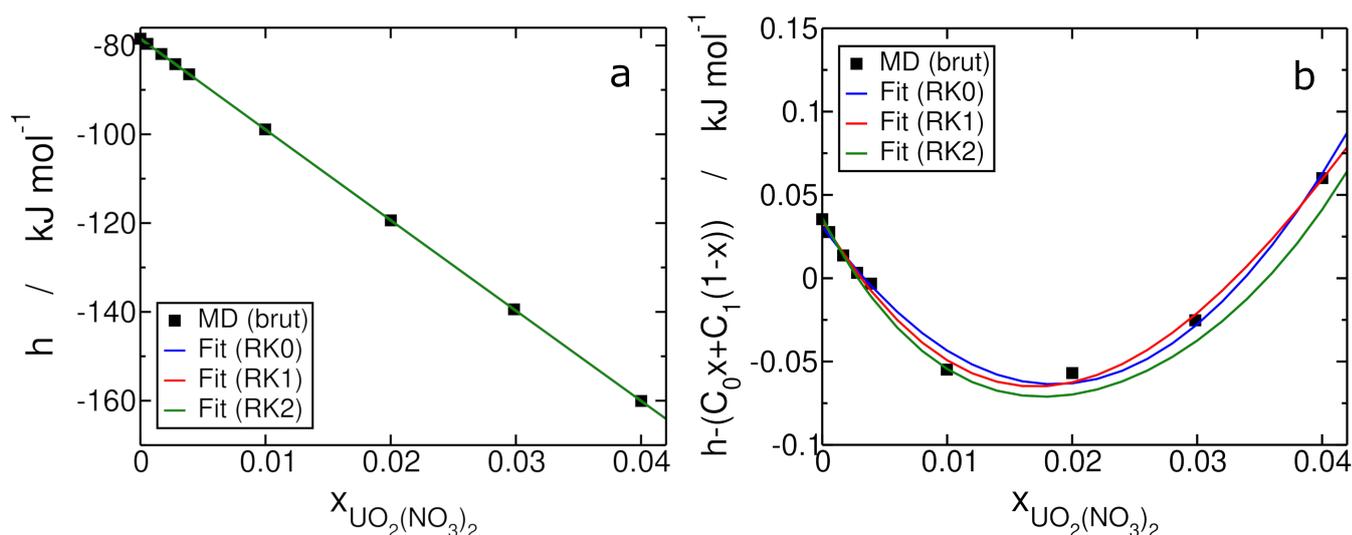


FIGURE 4.29 – (a) Enthalpie molaire en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ pour le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) : les carrés noirs correspondent aux données brutes de dynamique moléculaire et les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux ajustements des points bruts de dynamique moléculaire par l'équation 4.1 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$, (b) Enthalpie molaire à laquelle on a soustrait le terme linéaire $C_0x + (1-x)C_1$ en fonction de la fraction molaire en LiNO_3 pour le mélange ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) : les carrés noirs correspondent aux données brutes de dynamique moléculaire et les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux ajustements des points bruts par l'équation 5.22 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$.

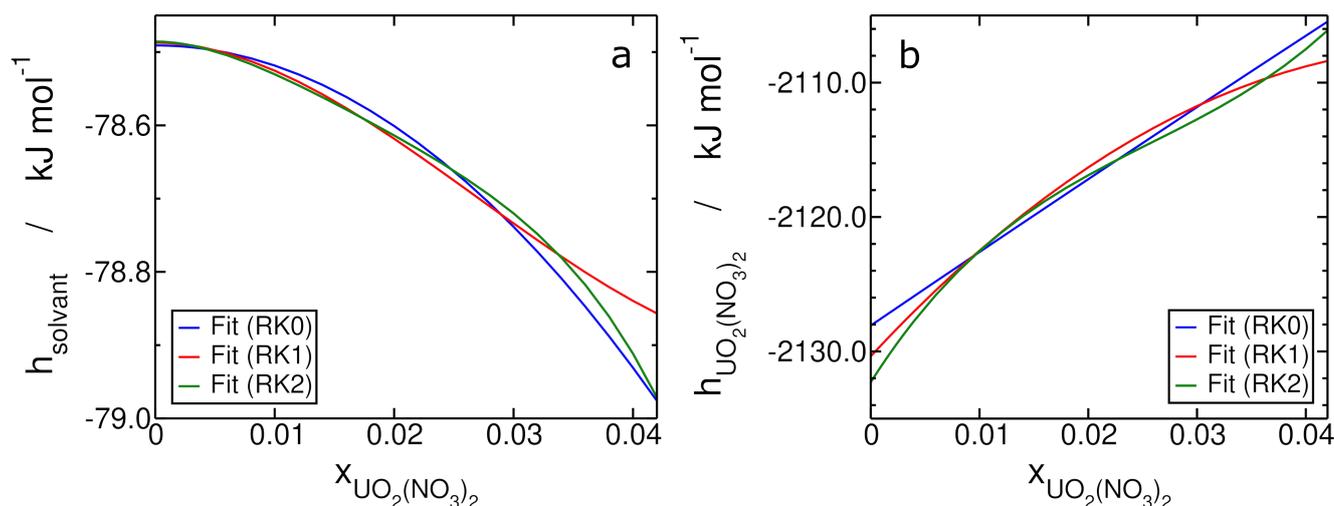


FIGURE 4.30 – Enthalpies molaires partielles (a) de l'eau et (b) de l' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ pour le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) : les lignes bleue, rouge et verte correspondent respectivement aux enthalpies molaires partielles obtenues pour les équations 4.11 et 4.10 avec $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$.

ii) Structure des solutions ternaires de nitrate d'uranyle et de lithium

L'étude de la structure des solutions de ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), de la solution infiniment diluée à la solution sursaturée, a permis de déterminer la nature et la composition des premières sphères d'hydratation des ions UO_2^{2+} , NO_3^- et Li^+ . Le tableau 4.12 récapitule les maximums r de la première sphère et le nombre de coordination CN correspondant pour chaque fonction de distribution radiale étudiée. La figure 4.31 représente les boîtes cubiques de simulation pour les molalités de $0,59 \text{ mol kg}^{-1}$ et de $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$ en nitrate d'uranyle. La figure 4.32 montre les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination de l'eau dans l'environnement proche de l'ion Li^+ pour différentes molalités. Le premier pic pour l'atome O_W se situe à environ $1,99 \text{ \AA}$ quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination entre Li^+ et O_W varie entre 3,85 pour la solution infiniment diluée en nitrate d'uranyle et 2,87 pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. La figure 4.33 montre les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination de l'eau dans l'environnement proche de l'ion NO_3^- pour différentes molalités. Le premier pic pour l'atome O_W se situe à $3,67 \text{ \AA}$ pour la solution infiniment diluée et à $3,71 \text{ \AA}$ pour la solution à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$, ce qui montre un léger rapprochement des molécules d'eau vers le nitrate. Le nombre de coordination entre NO_3^- et O_W varie entre 9,76 pour la solution infiniment diluée et 7,36 pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. La figure 4.34 montre les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination de l'eau dans l'environnement proche de l'ion UO_2^{2+} pour différentes molalités (uniquement dans le plan équatorial). Le premier pic

pour l'atome O_W se situe à 2,42 Å quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination entre U_R et O_W varie entre 5 pour la solution infiniment diluée et 2,77 pour la solution concentrée à 8,22 mol kg⁻¹. L'eau environnante autour des ions Li^+ , NO_3^- et UO_2^{2+} diminue donc à mesure que la concentration en sel de nitrate d'uranyle augmente et les ions s'associent pour former des paires, doublets et triplets comme au sein des mélanges binaires ($LiNO_3 + H_2O$) et ($UO_2(NO_3)_2 + H_2O$). Pour déterminer la nature de ces ions environnants et déterminer l'interaction entre les paires d'ions, nous avons déterminé les fonctions de distribution radiale entre les ions Li^+ et NO_3^- (voir figure 4.35), entre les ions UO_2^{2+} et les ions NO_3^- (voir figure 4.36), entre les ions UO_2^{2+} et les ions Li^+ (voir figure 4.37) et enfin entre les ions les ions O_W et O_W (voir figure 4.38).

Pour l'interaction entre les ions Li^+ et NO_3^- (voir figure 4.35), on peut voir que la distance du premier pic entre Li et N_N est de 3,12-3,13 Å quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination de N_N autour de Li varie entre 0,16 pour la solution à 0,03 mol kg⁻¹ et 1,19 pour la solution concentrée à 8,22 mol kg⁻¹. Cela signifie qu'au delà d'une limite, il est possible d'observer des doublets $LiNO_3$.

Pour l'interaction entre les ions entre les ions UO_2^{2+} et les ions NO_3^- (voir figure 4.36), la distance du premier pic entre U_R et N_N varie entre 5,33 Å pour la solution infiniment diluée en nitrate d'uranyle et 3,64 Å pour la solution concentrée à 8,22 mol kg⁻¹. Le nombre de coordination de N_N autour de U_R varie entre 1,15 (première sphère décalée pour la solution infiniment diluée par rapport aux autres mélanges) pour la solution à 0,03 mol kg⁻¹ et 2,24 pour la solution concentrée à 8,22 mol kg⁻¹. A dilution infinie en nitrate d'uranyle, les ions uranyle et nitrate sont éloignés (présence de la première sphère décalée), puis à mesure que la molalité augmente, des doublets $UO_2NO_3^+$ peuvent être observés et au delà d'une limite, il est possible d'observer des triplets $UO_2(NO_3)_2$ (évaluée à environ 1,86 mol kg⁻¹ par ajustement des points bleus de la figure 4.39 avec un polynôme d'ordre 2).

Pour l'interaction entre les ions entre les ions UO_2^{2+} et les ions Li^+ (voir figure 4.37), la distance du premier pic entre U_R et Li_+ varie entre 5,73 Å pour la solution infiniment diluée en nitrate d'uranyle

et $5,33 \text{ \AA}$ pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. Le nombre de coordination de Li autour de U_R varie entre $0,66$ pour la solution à $0,03 \text{ mol kg}^{-1}$ et $1,19$ pour la solution concentrée à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$. Il est probable qu'à mesure que la molalité en sel de nitrate d'uranyle augmente, les ions uranyle et lithium se rapprochent en formant des triplets avec un nitrate ($UO_2NO_3Li^+$) jusqu'à une limite (encore évaluée à $1,86 \text{ mol kg}^{-1}$) au-delà de laquelle les contacts entre les paires d'ions augmentent.

La figure 4.39 représente l'évolution des nombres de coordination décrivant l'interaction entre les ions en fonction de la molalité en nitrate d'uranyle m_B . Sur cette figure, on peut voir deux lignes permettant de délimiter des zones colorées. Cette courbe permet de voir l'influence du sel de fond sur le mélange ternaire. En effet, dans le mélange ternaire, le nombre de coordination CN devient > 1 au-delà de 7 mol kg^{-1} .

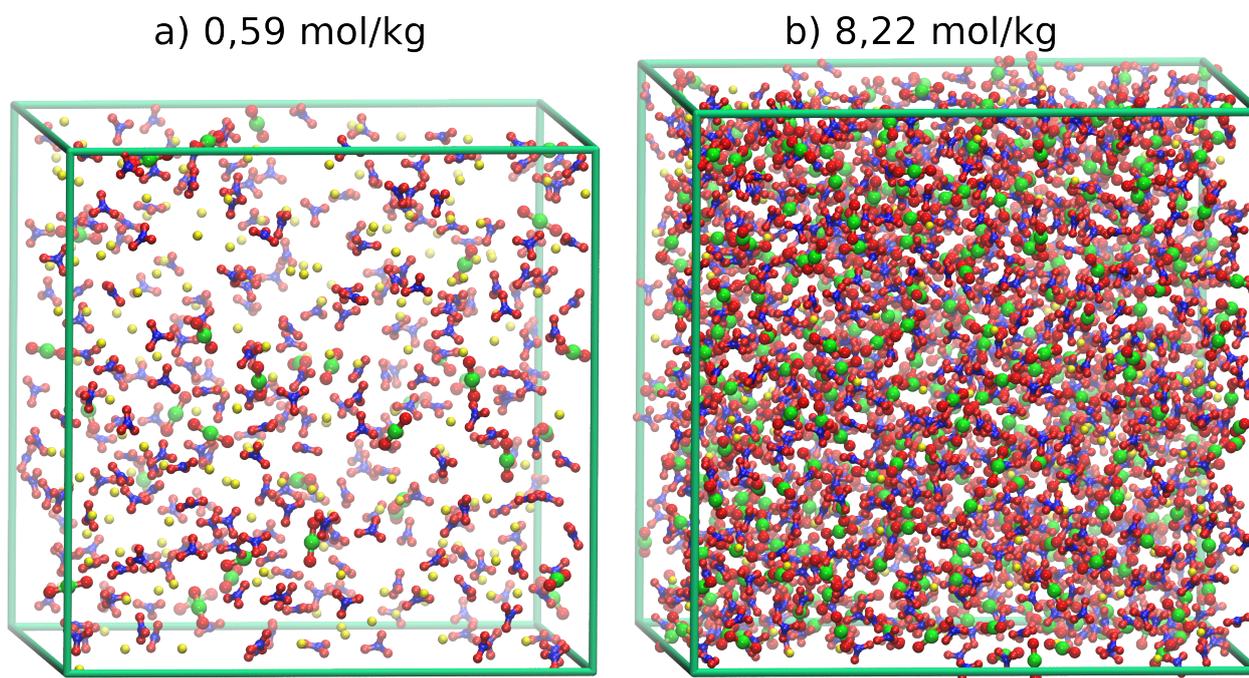


FIGURE 4.31 – Représentation des boîtes de simulation. a) Solution ternaire ($UO_2(NO_3)_2 + LiNO_3 + H_2O$) à $0,59 \text{ mol kg}^{-1}$ (Boîte cubique de 48 \AA de côté, 200 sels de nitrate de lithium) et b) Solution ternaire ($UO_2(NO_3)_2 + LiNO_3 + H_2O$) à $8,22 \text{ mol kg}^{-1}$ (Boîte cubique de 55 \AA de côté, 1000 sels de nitrate de lithium).

TABLE 4.12 – Maximum du premier pic r des fonctions de distributions radiales et nombre de coordination CN pour le mélange $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$

$m_B(\text{mol kg}^{-1})$	0,03	0,23	1,20	2,45	8,22
$r_{\text{Li-Ow}}(\text{Å})$	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
$\text{CN}_{\text{Li-Ow}}$	3,85	3,84	3,72	3,58	2,87
$r_{\text{Nn-Ow}}(\text{Å})$	3,67	3,68	3,68	3,68	3,71
$\text{CN}_{\text{Nn-Ow}}$	9,76	9,72	9,34	8,92	7,36
$r_{\text{Ur-Ow}}(\text{Å})$	2,43	2,42	2,42	2,42	2,42
$\text{CN}_{\text{Ur-Ow}}$	5,00	4,49	4,19	3,85	2,77
$r_{\text{Li-Nn}}(\text{Å})$	3,13	3,12	3,12	3,12	3,13
$\text{CN}_{\text{Li-Nn}}$	0,16	0,16	0,28	0,44	1,19
$r_{\text{Ur-Nn}}(\text{Å})$	5,33	3,67	3,67	3,67	
$\text{CN}_{\text{Ur-Nn}}$	1,15	0,51	0,82	1,16	
$r_{\text{Ur-Li}}(\text{Å})$	5,73	5,69	5,50	5,48	5,33
$\text{CN}_{\text{Ur-Li}}$	0,66	0,77	0,93	1,10	1,19
$r_{\text{Ow-Ow}}(\text{Å})$	2,74	2,74	2,74	2,74	2,74
$\text{CN}_{\text{Ow-Ow}}$	2,82	2,79	2,67	2,56	2,21

L'étude de la structure des solutions de $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ a donc permis de montrer que la coordination entre les ions Li^+ , NO_3^- , UO_2^{2+} et l'eau diminue à mesure que la concentration en sel augmente. Concernant l'interaction entre les paires d'ions, celle-ci augmente aussi à mesure que la concentration de sel augmente jusqu'à des limites mal définies.

Cette étude a aussi permis de vérifier la cohérence du champ de force en phase aqueuse en comparant les enthalpies de dilution expérimentales et simulées et les enthalpies molaires partielles avec une bonne précision par rapport à la méthode de la référence. L'étude structurale a permis de montrer l'évolution des contacts de paires d'ions dans les solutions sursaturées en sels.

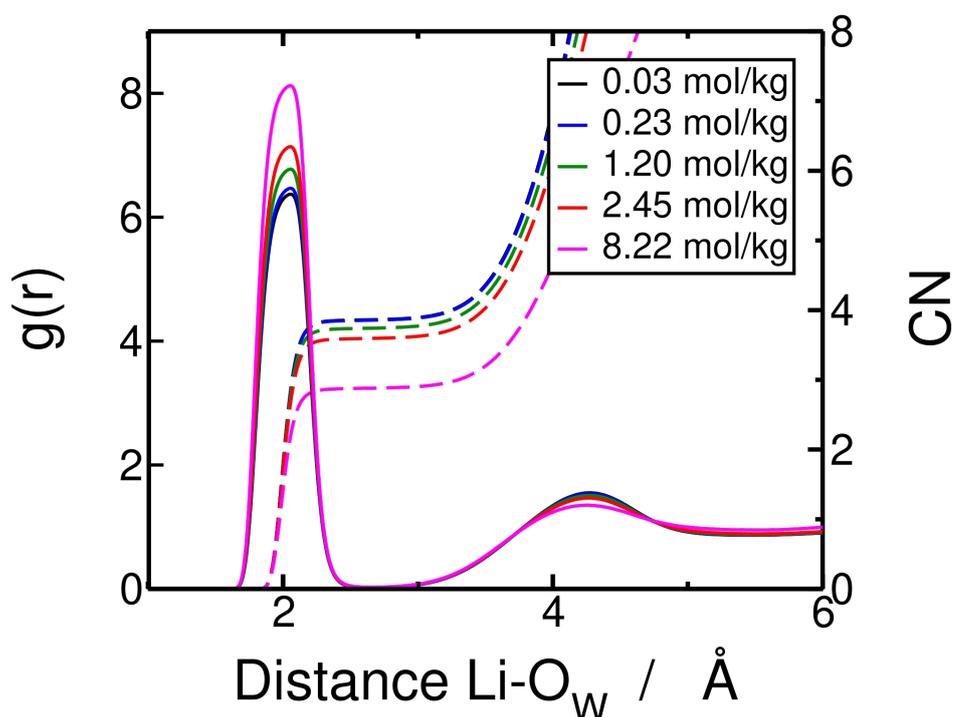


FIGURE 4.32 – Hydratation de l'ion lithium : Fonction de distribution radiale $Li-O_W$ (lignes) et nombre de coordination $CN(r_{Li-O_W})$ correspondant (pointillés) pour différentes molalités simulées pour les mélanges ternaires ($LiNO_3 + UO_2(NO_3)_2 + H_2O$)

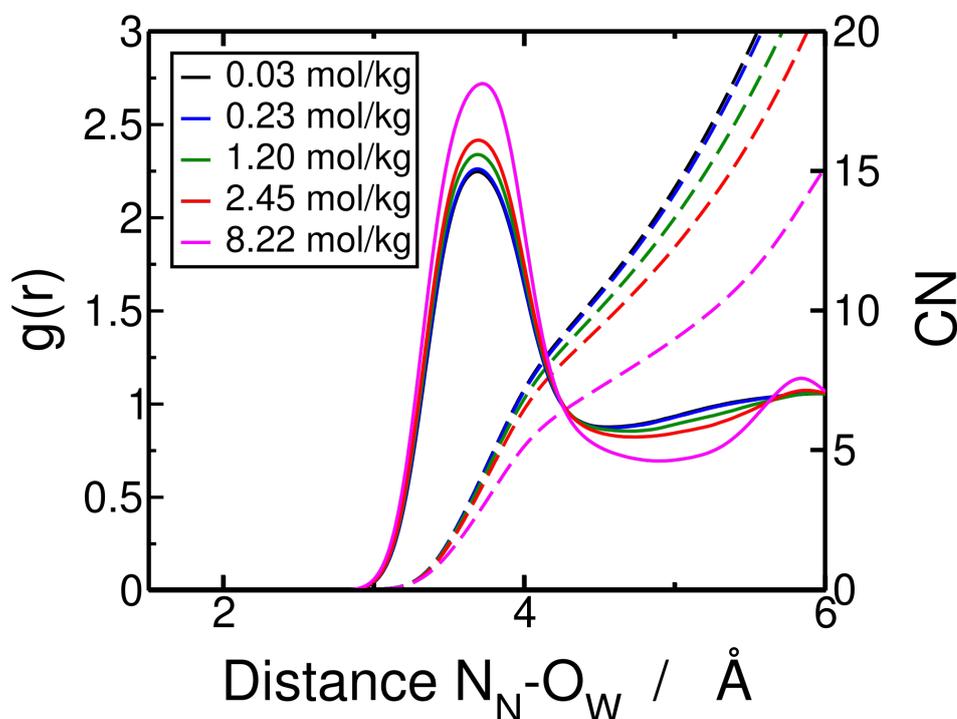


FIGURE 4.33 – Hydratation de l'ion nitrate : Fonction de distribution radiale N_N-O_W (lignes) et nombre de coordination $CN(r_{N_N-O_W})$ correspondant (pointillés) pour différentes molalités simulées pour les mélanges ternaires ($LiNO_3 + UO_2(NO_3)_2 + H_2O$)

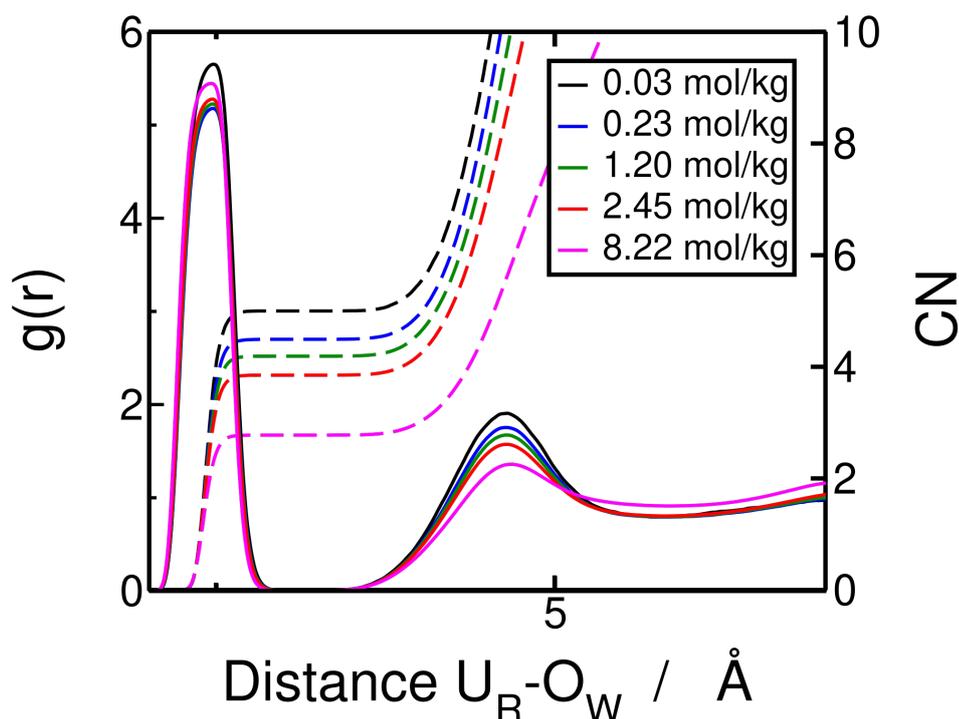


FIGURE 4.34 – Hydratation de l'ion uranyle : Fonction de distribution radiale U_R-O_W (lignes) et nombre de coordination $CN(r_{U_R-O_W})$ correspondant (pointillés) pour différentes molalités simulées pour les mélanges ternaires ($LiNO_3 + UO_2(NO_3)_2 + H_2O$)

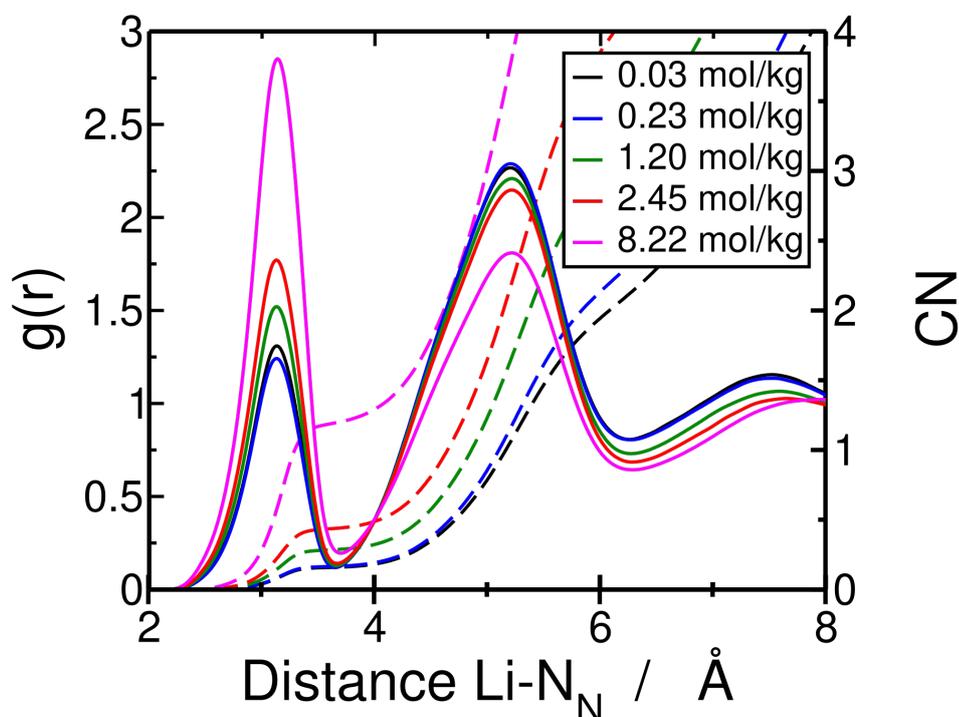


FIGURE 4.35 – Interaction entre l'ion lithium et l'ion nitrate : Fonction de distribution radiale $Li-N_N$ (lignes) et nombre de coordination $CN(r_{Li-N_N})$ correspondant (pointillés) pour différentes molalités simulées pour les mélanges ternaires ($LiNO_3 + UO_2(NO_3)_2 + H_2O$)

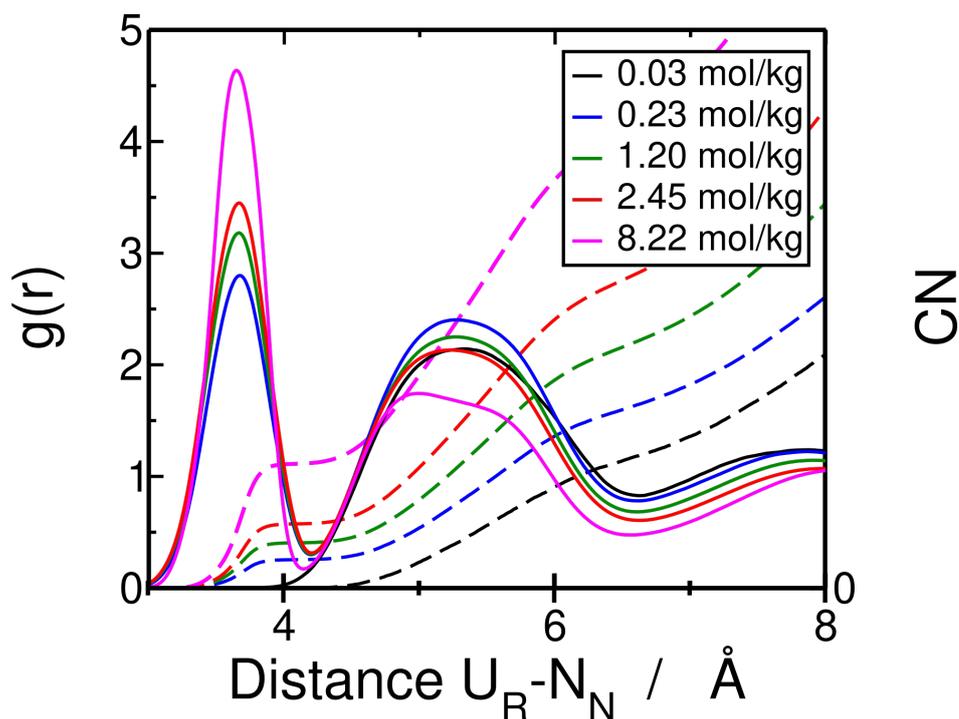


FIGURE 4.36 – Interaction entre l'ion uranyle et l'ion nitrate : Fonction de distribution radiale U_R-N_N (lignes) et nombre de coordination $CN(r_{U_R-N_N})$ correspondant (pointillés) pour différentes molalités simulées pour les mélanges ternaires ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$)

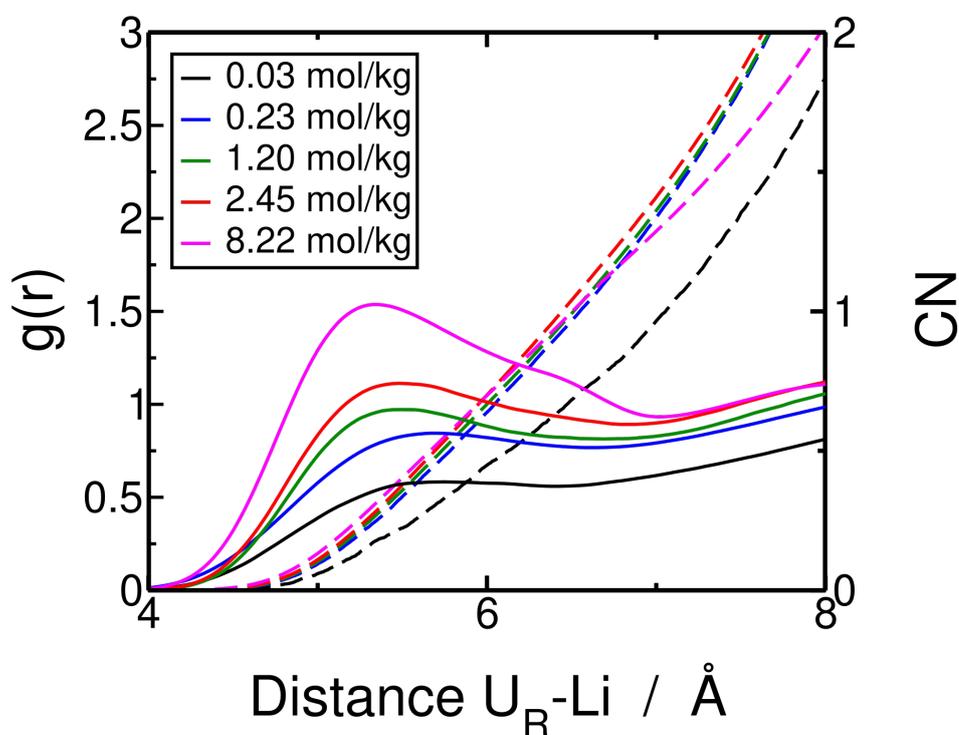


FIGURE 4.37 – Interaction entre l'ion uranyle et l'ion lithium : Fonction de distribution radiale U_R-Li (lignes) et nombre de coordination $CN(r_{U_R-Li})$ correspondant (pointillés) pour différentes molalités simulées pour les mélanges ternaires ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$)

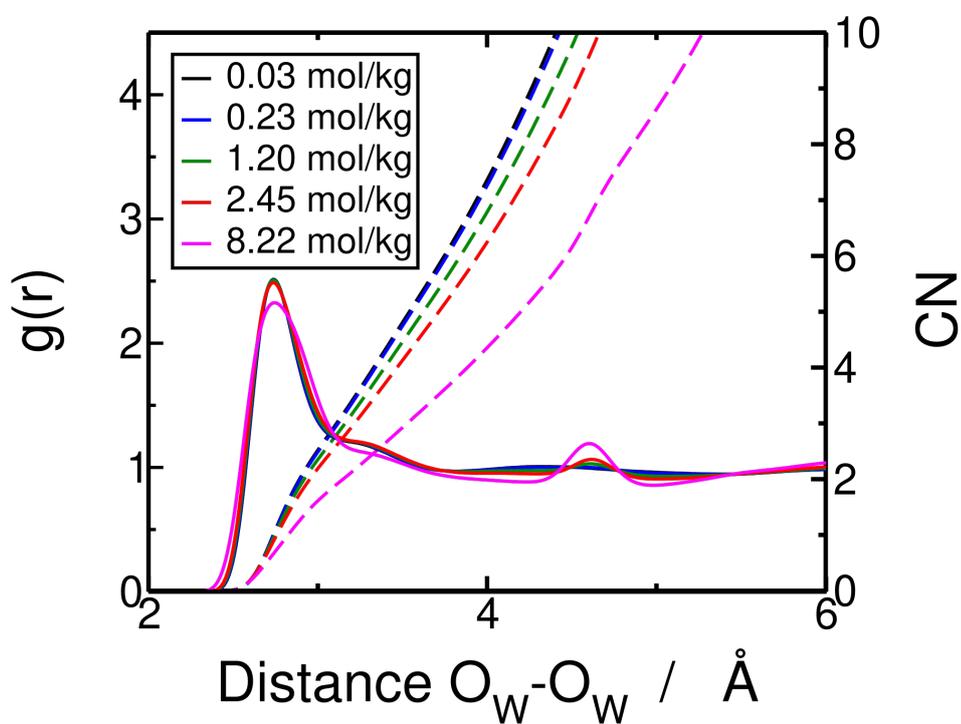


FIGURE 4.38 – Interaction entre les molécules d'eau : Fonction de distribution radiale O_W-O_W (lignes) et nombre de coordination $CN(r_{O_W-O_W})$ correspondant (pointillés) pour différentes molalités simulées pour les mélanges ternaires ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$)

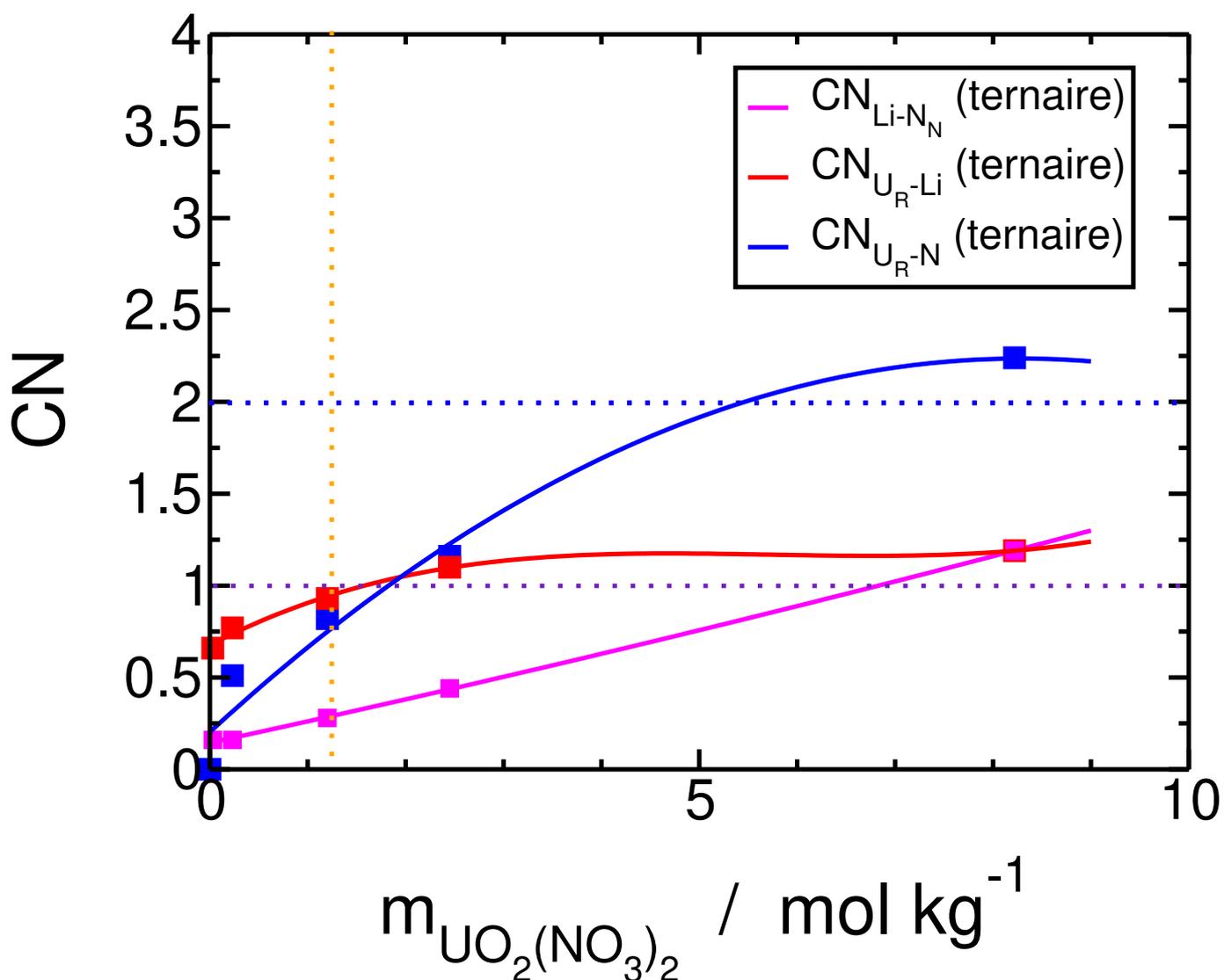


FIGURE 4.39 – Evolution du nombre de coordination CN (entre les différents ions) en fonction de la molalité m_B . La ligne en pointillés jaune représente la limite de saturation du binaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$). La ligne violette représente la courbe au delà de laquelle on retrouve des triplets et la ligne bleu celle au delà de laquelle on retrouve des quadruplets.

4.5. Conclusion

Nous avons exploité des expériences de dilution du nitrate de lithium dans l'eau [105] et des expériences de dilution du nitrate d'uranyle dans le nitrate de lithium à $2,99 \text{ mol L}^{-1}$ et simulé les mélanges binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) et ternaires ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) par dynamique moléculaire. Grâce à la méthodologie développée dans le Chapitre 3, nous avons pu développer une méthodologie similaire pour les mélanges multiconstituants contenant des électrolytes pour lesquels il n'est pas possible de simuler l'état cristallin et conséquence d'obtenir l'enthalpie molaire partielle h_B^* du sel pur.

Plusieurs grandeurs ont pu être déterminées par dynamique moléculaire : les coefficients de diffusion des ions à dilution infinie, les enthalpies de dilution ainsi que la capacité calorifique. Nous avons donc comparé certains de nos résultats à ceux de la littérature ou aux expériences réalisées.

Concernant les coefficients de diffusion, nous obtenons de bons résultats en appliquant la correction de Yeh *et al.* [108] pour l'ion Li^+ [57] et l'eau H_2O [56] (erreurs respectivement de 2,5 % et de 3,9 %). Pour les ions uranyle UO_2^{2+} [56] et nitrate NO_3^- [57], l'erreur est de 34 % par rapport à la littérature. En fait, les champs de force utilisés pour les ions UO_2^{2+} et NO_3^- n'ont été développés pour obtenir des valeurs de coefficients de diffusion, ils ont été ajustés par rapport aux densités.

Concernant les enthalpies de dilution, nous avons pu comparer les enthalpies de dilutions des systèmes binaire ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) et ternaire ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) à concentration constante en LiNO_3 , déterminées expérimentalement et par dynamique moléculaire. L'accord entre ces résultats est très bon.

La confrontation des données expérimentales et des données calculées par dynamique moléculaire montre que les différents champs de force utilisés permettent de calculer avec un bon accord les propriétés structurales et thermodynamiques, que le champ de force du lithium (ne prenant pas en

compte la polarisation) et celui de l'eau permettent de calculer les propriétés dynamiques avec un bon accord, mais que le champ de force pour l'uranyle et le nitrate semble moins approprié pour le calcul des propriétés dynamiques.

Chapitre 5

Etude de la phase organique chargée en nitrate d'uranyle et de l'extraction

5.1. Introduction

Précédemment, nous avons présenté les méthodologies combinant des mesures microcalorimétriques et des simulations de dynamique moléculaire pour les mélanges organiques (N,N-dialkylamides+n-alcanes) non chargés en uranium et les mélanges aqueux binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) et ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) ainsi que les mélanges aqueux ternaires ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) à une concentration constante en LiNO_3 ($2,88 \text{ mol kg}^{-1}$). Ces précédents travaux nous ont permis de vérifier que l'utilisation des champs de force développés était appropriée pour l'étude thermodynamique de ces mélanges [93, 26], mais aussi de définir les stratégies les plus appropriées pour traiter et combiner les expériences de microcalorimétrie et les simulations de dynamique moléculaire des mélanges binaires et ternaires aqueux et organiques.

Dans ce chapitre, la thermodynamique des mélanges organiques chargés en nitrate d'uranyle et l'extraction du nitrate d'uranyle ont été étudiés expérimentalement et par dynamique moléculaire. Ainsi, nous proposons une méthodologie appliquée aux mélanges quaternaires en phase organique ($\text{DEH}_i\text{BA}+n\text{-dodécane}+\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$). Nous comparons l'enthalpie d'extraction déterminée expérimentalement par les méthodes de Van't Hoff aux simulations de dynamique et combinons les mesures microcalorimétriques d'extraction et de dilution aux simulations de dynamique moléculaire pour vérifier que la dynamique moléculaire peut servir à estimer les chaleurs annexes.

5.2. Choix du système chimique

5.2.1 Phase organique

Le DEH_iBA dilué dans le $n\text{-dodécane}$ est choisi comme système extractant pour ce travail. Les interactions intermoléculaires du mélange ($\text{DEH}_i\text{BA}+n\text{-dodécane}$) et la contribution enthalpique liée à la dilution du DEH_iBA par le $n\text{-dodécane}$ ont été préalablement étudiés au chapitre (Figure 3.3).

5.2.2 Phase aqueuse

Le milieu nitrate de lithium $2,88 \text{ mol kg}^{-1}$ a été choisi comme sel de fond pour la solution aqueuse de nitrate d'uranyle concentrée à $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$. D'un point de vue théorique, ne pas travailler avec l'acide nitrique, permet de s'affranchir du cation H^+ . Ainsi, les simulations en phase aqueuse sont réalisées avec Li^+ sans terme de polarisation. L'étude structurale et thermodynamique des mélanges aqueux ternaires ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) a été préalablement étudiée au chapitre 5.

5.3. Théorie

5.3.1 Calcul de l'enthalpie d'extraction par la méthode expérimentale de Van't Hoff

La méthode de Van't Hoff, très utilisée pour déterminer les enthalpies de réaction est basée sur l'hypothèse selon laquelle les capacités calorifiques C_P des différentes espèces entrant en jeu dans

l'équilibre de réaction sont constantes dans le domaine de température considéré. Ainsi, selon la relation de Kirchhoff, l'enthalpie de réaction est constante

$$\Delta_r H^o(T_2) = \Delta_r H^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^o dT \quad (5.1)$$

où $\Delta_r H^o(T_1)$ et $\Delta_r H^o(T_2)$ désignent les enthalpies de réaction respectivement aux températures T_1 et T_2 . $\Delta_r C_P^o = \sum_i \nu_i C_{P,i}^o$ avec ν_i et $C_{P,i}^o$ respectivement le coefficient stœchiométrique et la capacité calorifique de l'espèce i .

La relation de Van't Hoff à pression constante est une conséquence directe de la relation de Gibbs-Helmholtz. Elle donne la dépendance de la constante d'équilibre en fonction de la température.

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^o / T}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta_r H^o}{T^2} \quad (5.2)$$

A l'équilibre, on peut remplacer $\Delta_r G^o$ par $-RT \ln K$ et on obtient finalement

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \quad (5.3)$$

Cette relation montre que la constante d'équilibre évolue linéairement avec $1/T$ si $\Delta_r H^o$ est constant. Lorsque la constante diminue, l'enthalpie de réaction est négative et inversement. Si toujours dans la plage de température étudiée, $\Delta_r H^o$ peut être considérée constante, nous obtenons par intégration :

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{-\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.4)$$

L'expression de K est une grandeur sensible à la température étant donné sa dépendance exponentielle.

On rappelle que

$$K = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^o}{RT} \right) \quad (5.5)$$

Cependant, puisque sous une pression et une température constante, nous pouvons écrire

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o \quad (5.6)$$

alors l'équation 5.5 devient

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r H^o}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^o}{R}\right) \quad (5.7)$$

La relation linéaire entre $\ln K$ et les enthalpies et entropies standard s'écrit alors

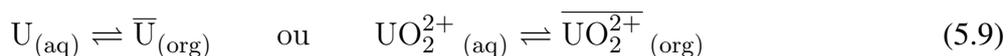
$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^o}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^o}{R} \quad (5.8)$$

Cette équation 5.8 est connue sous le nom d'équation de Van't Hoff. Elle montre qu'un tracé de $\ln K$ en fonction de $1/T$ doit être une droite avec une pente de $-\Delta_r H^o / R$ et une ordonnée à l'origine de $\Delta_r S^o / R$.

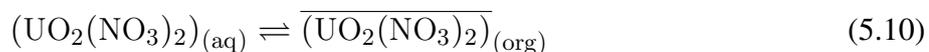
Dans la suite nous considérons deux modèles. Un premier modèle appelé **modèle de transfert global** est basé sur le transfert entre la phase aqueuse et la phase organique du métal. Comme il s'extrait avec des anions compensateurs, cela revient à considérer en quelque sorte l'extraction de l'espèce groupée $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$. Ce modèle est le plus général car il ne présuppose pas de chimie particulière en phase organique. La spéciation du complexe n'y est en effet pas nécessairement unique et les échanges entre extractants peuvent avoir lieu en première sphère de solvation. Le second modèle appelé **modèle de complexation**, prend en compte la spéciation majoritaire, le complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_2}$ avec deux extractants liés au nitrate d'uranyle.

Modèle de transfert

Dans le cas du **modèle de transfert**, l'équilibre s'écrit



ou de façon équivalente avec les anions



La constante d'équilibre correspond alors au coefficient de distribution D si l'uranium est suffisamment dilué. Celui-ci est défini par

$$D = \frac{b_{El}^{(org)}}{b_{El}^{(aq)}} \quad (5.11)$$

où $b_{El} = b_{UO_2(NO_3)_2}$, et les exposants aq et org désignent respectivement la phase aqueuse et la phase organique. En pratique, l'équilibre se réduit en effet au cation car le potentiel chimique de l'anion ne change pas durant le transfert en raison de l'électrolyte support. L'écriture du coefficient de distribution, valable uniquement dans le cas où le cation est infiniment dilué se réduit alors à

$$D = K_{tr}^o = \frac{b_{UO_2}^{(org)}}{b_{UO_2}^{(aq)}} \quad (5.12)$$

Modèle de complexation

Dans le cas du **modèle de complexation**, l'équilibre s'écrit



Considérons tout d'abord le cas où la concentration en électrolyte support (nitrate de lithium) n'a pas été prise en compte. Alors on peut écrire

$$\mu_{UO_2}^o + RT \ln \frac{b_{UO_2}}{b^o} + \mu_{NO_3}^o + RT \ln \frac{b_{NO_3}}{b^o} + 2\mu_{L}^{o, libre} + 2RT \ln \frac{b_L^{libre}}{b^o} = \mu_C^o + RT \ln \frac{b_C}{b^o} \quad (5.14)$$

Le potentiel chimique du nitrate étant considéré constant (car il est imposé par l'électrolyte support), l'équation précédente se simplifie en

$$\mu_{UO_2}^o + RT \ln \frac{b_{UO_2}}{b^o} + \mu_{NO_3}^o + 2\mu_{L}^{o, libre} + 2RT \ln \frac{b_L^{libre}}{b^o} = \mu_C^o + RT \ln \frac{b_C}{b^o} \quad (5.15)$$

Dans ce cas, la molalité du nitrate d'uranyle est prise en compte dans le calcul de la constante d'équilibre

$K_{cplx,1}^{o,*}$ qui s'écrit alors

$$K_{cplx,1}^{o,*} = \frac{\frac{b_C}{b^o}}{\frac{b_{UO_2}}{b^o} (a_{NO_3})^2 \frac{(b_L)^2}{(b^o)^2}} \quad (5.16)$$

On note $K_{\text{cplx},1}^o = K_{\text{cplx},1}^{o,*} (a_{\text{NO}_3})^2 = \text{constante}$ car $(a_{\text{NO}_3})^2 = \text{constante}$ (activité des nitrates en phase aqueuse constante), alors on écrit

$$K_{\text{cplx},1}^o = \frac{b_{\text{C}}}{b_{\text{UO}_2} (b_{\text{L}})^2} \quad (5.17)$$

Considérons maintenant le cas où la concentration en électrolyte support (nitrate de lithium) n'a pas été prise en compte. Alors on peut écrire

$$\mu_{\text{UO}_2}^o + RT \ln \frac{b_{\text{UO}_2}}{b^o} + \mu_{\text{NO}_3}^o + RT \ln \frac{b_{\text{NO}_3}}{b^o} + 2\mu_{\text{L libre}}^o + 2RT \ln \frac{b_{\text{L libre}}}{b^o} = \mu_{\text{C}}^o + RT \ln \frac{b_{\text{C}}}{b^o} \quad (5.18)$$

Où les indices UO_2 , NO_3 , L et C désignent respectivement l'uranyle, le nitrate, le ligand et le complexe.

Dans ce cas, la molalité du nitrate d'uranyle est prise en compte dans le calcul de la constante d'équilibre

$K_{\text{cplx},2}^o$ qui s'écrit alors

$$K_{\text{cplx},2}^o = \frac{b_{\text{C}}}{(b_{\text{UO}_2})(b_{\text{NO}_3})^2 (b_{\text{L libre}})^2} \quad (5.19)$$

La différence entre les deux écritures correspond simplement à un changement de solvant pour l'état standard : soit l'eau, soit l'eau avec l'électrolyte support.

5.3.2 Calcul de l'enthalpie d'extraction par dynamique moléculaire

Méthodologie de calcul de l'enthalpie molaire

Dans les chapitres précédents, nous avons respectivement étudié l'expression de l'enthalpie des mélanges organiques non chargés en électrolytes (chap. 3) et de celle des mélanges aqueux chargés en électrolytes (chap. 4). Contrairement aux mélanges binaires organiques étudiés au chapitre 3, l'enthalpie molaire du mélange obtenu pour les mélanges chargés en électrolytes est très linéaire. Dans le cas des mélanges chargés en électrolytes, nous avons développé une méthodologie consistant à retirer le terme linéaire à l'enthalpie molaire de mélange afin de mieux évaluer les paramètres du modèle basé sur les travaux de Redlich et Kister [79] qui ont permis d'interpréter les données expérimentales de dilution (Eq. 3.20). Dans le cas des mélanges aqueux chargés, nous avons montré que notre méthodologie était efficace pour reproduire les enthalpies molaires de dilution des sels et pour déterminer leur enthalpies molaires partielles avec une dépendance de la concentration. Nous souhaitons donc évaluer cette

méthode dans le cas des mélanges organiques chargés.

Dans le cas des mélanges organiques chargés en électrolytes, l'enthalpie molaire du mélange peut être ajustée par l'équation 5.20. Dans le cas des solutions contenant des électrolytes, les termes de la composante linéaire ne sont plus forcément identifiables aux enthalpies molaires des corps purs h_1^* et h_2^* . En effet, il est impossible de simuler un électrolyte liquide pur à basse température étant donné qu'il cristallise, c'est pourquoi, les solutions n'ont pas été simulées pour des fractions molaires en soluté avoisinant $x_B \approx 1$. On ne peut donc pas estimer précisément h_B^* . Par contre, l'enthalpie molaire partielle du solvant h_S^* est identifiable au terme B_1 .

L'équation 3.19 doit donc être réécrite pour les solutions chargées en électrolytes et doit être vue comme un simple développement polynomial en $x = x_B$ où la composante principale linéaire est mise de côté. Alors, l'enthalpie molaire du mélange, pour les phases chargées en électrolytes, valable uniquement pour de faibles fractions molaires $x = x_B$ s'écrit

$$h(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k + [Ax + (1-x)h_S^*] \quad (5.20)$$

Afin d'estimer plus finement les grandeurs thermodynamiques, nous procédons à un traitement de données différent de celui utilisé pour les phases organiques sans électrolytes et similaire à celui introduit au chapitre précédent. L'enthalpie molaire obtenue étant très linéaire, afin de décider du meilleur ajustement, la composante linéaire principale est retirée pour mieux visualiser les différences entre les courbes. Les points bruts de l'enthalpie molaire calculée par dynamique moléculaire sont ainsi ajustés par un terme linéaire :

$$h_{TL}(x) = xC_0 + (1-x)C_1 \quad (5.21)$$

Ensuite, cette composante linéaire est retirée aux points bruts $h(x)$

$$h_R(x) = h(x) - h_{TL}(x) \quad (5.22)$$

Enfin, les points $h_R(x)$ sont ajustés par l'équation

$$h_R(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k + [xL_0 + (1-x)L_1] \quad (5.23)$$

Dans l'équation 4.1, les termes B_0 et B_1 peuvent être identifiés par

$$B_0 = C_0 + L_0, \quad (5.24a)$$

$$B_1 = C_1 + L_1. \quad (5.24b)$$

Expression de l'enthalpie molaire

Cas n°1 Ce cas est le plus simple, $h(x)$ est ajusté par un terme linéaire

$$h(x) = Ax + (1-x)h_S^* = A^*x + h_S^* \quad (5.25)$$

où $A^* = A - h_S^*$ et h_S^* est l'enthalpie molaire du solvant pur. Le solvant pur correspond à (n-dodécane+DEHiBA+traces d'eau).

L'enthalpie molaire partielle du sel est ensuite calculée

$$h_U(x) = h(x) + (1-x) \frac{\partial h(x)}{\partial x} \quad (5.26)$$

On obtient par simplification

$$h_U = A^* + h_S^* \quad (5.27)$$

Cas n°2 Dans le cas des mélanges aqueux chargés en électrolytes, la méthode permettant de déterminer l'enthalpie molaire du mélange a été décrite précédemment dans la section 5.3.2. Cette méthode peut être utilisée pour les mélanges organiques chargés en électrolytes.

Cas n°3 La méthode la plus simple pour déterminer les enthalpies molaires partielles consiste à simuler une boîte de solvant contenant l'espèce dont on veut calculer l'enthalpie molaire partielle (nitrate d'uranyle en phase aqueuse, ligand ou complexe) et une boîte de solvant pur appelée référence.

L'enthalpie molaire partielle h_i de l'espèce considérée à dilution infinie est donc obtenue par une méthode rapide consistant à simuler le solvant pur et l'espèce diluée dans un large volume de solvant. L'enthalpie molaire partielle de l'espèce i dans le solvant considéré est alors obtenue en soustrayant l'enthalpie du solvant pur de l'enthalpie du système (**espèce i +solvant**). Pour les espèces suivantes, étant donné que l'on cherche les enthalpies molaires partielles, une seule molécule est simulée dans le solvant considéré. Pour le nitrate d'uranyle en phase aqueuse, sans prise en compte de l'électrolyte support

$$h_{\text{UN}}^{\text{aq}} = \frac{H(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{eau}) - H(\text{eau})}{n_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}} \quad (5.28)$$

Pour le nitrate d'uranyle en phase aqueuse, en tenant compte de l'électrolyte support

$$h_{\text{UN}}^{\text{aq,LiNO}_3} = \frac{H(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 + \text{eau}) - H(\text{LiNO}_3 + \text{eau})}{n_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}} \quad (5.29)$$

Pour le ligand, l'enthalpie molaire partielle est déterminée à partir des résultats du chapitre 5.

Pour le complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$

$$h_{\text{complexe}}^{\text{org}} = \frac{H(\text{complexe} + n - \text{dodécane} + \text{eau}) - H(n - \text{dodécane} + \text{eau})}{n_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}} \quad (5.30)$$

5.3.3 Expression de l'enthalpie d'extraction

Dans cette étude, l'enthalpie associée à l'extraction du nitrate d'uranyle par le DEH*i*BA a été déterminée par la méthode de Van't Hoff à partir des résultats expérimentaux précédemment obtenus au laboratoire. Selon l'équilibre d'extraction considéré, l'enthalpie d'extraction est calculée à partir des enthalpies molaires partielles des réactifs et des produits

$$\Delta_{\text{ext}}H = \sum_i \nu_i h_i \quad (5.31)$$

Où h_i est l'enthalpie molaire partielle de l'espèce i . On considère que l'état standard de chaque soluté correspond aux conditions P, T fixées à une molalité $b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ extrapolée à la dilution infinie.

L'équation 5.31 devient

$$\Delta_{\text{ext}}H = \sum_i \nu_i h_i^\infty \quad (5.32)$$

5.4. Matériels et méthodes

5.4.1 Produits chimiques

Le solvant *n*-**dodécane** a été fourni par Sigma Aldrich. Le monoamide **DEH*i*BA** a été synthétisé par Pharmasynthese (Lisses, France). Les **solutions aqueuses** de nitrate d'uranyle ont été préparées par dissolution du nitrate d'U(VI) hexahydraté solide ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) obtenue auprès de Prolabo (pureté > 99%) dans une solution de nitrate de lithium avec de l'eau déionisée produite par l'appareil Milli-Q Plus (Millipore).

5.4.2 Expériences de Van't Hoff

Les expériences de Van't Hoff ont également été réalisées précédemment au laboratoire Atalante par ce même doctorant. Les tubes étaient placés dans un agitateur thermostatique relié à un Bain thermostaté HAAKE à température constante ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) à l'extérieur de la boîte à gants. Après une étape de décantation (1 heure à température choisie), les deux phases ont été rapidement séparées et des aliquots de chaque phase ont été prélevés pour l'analyse des cations. La concentration d'uranium a été déterminée par fluorescence X à l'aide de l'appareil FX Metorex (modèle X-MET 920). Le bilan matière a été vérifié après les analyses aqueuses et organiques (différence de matière < 2 %).

5.4.3 Simulations de dynamique moléculaire

Des simulations de dynamique moléculaire de solutions organiques chargées en nitrate d'uranyle dans le (*n*-dodécane+DEH*i*BA+Eau) ont été réalisées dans l'ensemble *NPT* avec SANDER14, un module de AMBER14 [15] utilisant la polarisation explicite. Le thermostat d'Andersen [4] et le barostat de Berendsen [6] ont été utilisés respectivement pour maintenir la température à 298,15 K et la pression à 1 bar. Les systèmes ont été équilibrés pendant 900 ps. Ensuite, les simulations ont été réalisées pendant 7 ns. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées aux boîtes de

simulation. Les interactions à longue distance ont été calculées par la sommation d'Ewald [20]. Le seuil d'interaction non lié a été fixé à 15 Å. Le logiciel VMD a été utilisé pour réaliser les snapshots des boîtes de simulation de dynamique moléculaire [46]. Les boîtes de simulation ont été construites avec PACKMOL [60].

Le nitrate d'uranyle sous forme complexée a été simulé en maintenant constant le nombre de molécules de *n*-dodécane, d'eau et de DEHiBA total. Cela signifie que le nombre de moles de DEHiBA libre varie. Les compositions, les densités des mélanges binaires et les enthalpies des différentes solutions organiques chargées en uranium sont présentées dans le tableau 5.1.

Les champs de force utilisés sont décrits dans le **chapitre 3** pour le *n*-dodécane et le DEHiBA et dans le **chapitre 4** pour l'eau, l'uranyle et le nitrate.

5.5. Résultats et discussion

5.5.1 Étude structurale de l'uranyle en phase organique

TABLE 5.1 – Composition des mélanges organiques chargés en uranium ^a Nombre de molécules de nitrate d'uranyle (noté U), ^b Nombre de molécules d'eau (noté W), ^c Nombre de molécules de DEHiBA (noté L), ^d Nombre de molécules de dodécane (noté D), ^e Fraction molaire du nitrate d'uranyle, ^f Molalité du nitrate d'uranyle (mol kg⁻¹), ^g Molalité de l'eau (mol kg⁻¹), ^h Molalité du DEHiBA (mol kg⁻¹), ⁱ Densité du mélange (g cm⁻³), ^j Fluctuation de la densité (g cm⁻³), ^k Enthalpie molaire du mélange (kJ mol⁻¹) et ^l Fluctuations de l'enthalpie molaire du mélange (kJ mol⁻¹)

^a N _U	^b N _W	^c N _L	^d N _D	^e x _U	^f m _U	^g m _W	^h m _L	ⁱ d	^j Δd	^k h	^l Δh
0	12	254	693	0,00	0,00	0,10	2,15	0,78546	1,58E-03	39,655	0,668
10	12	254	693	0,01	0,05	0,10	2,08	0,79872	1,68E-03	19,161	0,669
20	12	254	693	0,02	0,10	0,10	2,02	0,81164	1,68E-03	-1,569	0,673
30	12	254	693	0,03	0,15	0,10	1,96	0,82530	1,80E-03	-22,945	0,717
42	12	254	693	0,04	0,22	0,10	1,92	0,83778	1,66E-03	-45,197	0,706

Des solutions organiques contenant du nitrate d'uranyle sous la forme de complexes ont été simulées en maintenant le nombre total de moles de DEHiBA constant. Le tableau 5.1 montre la composition des boîtes de simulations, leur densité et l'enthalpie molaire du mélange. La structure du cation uranyle en phase organique a été étudiée aux molalités de 0,05 mol kg⁻¹ et de 0,22 mol kg⁻¹ en nitrate d'uranyle.

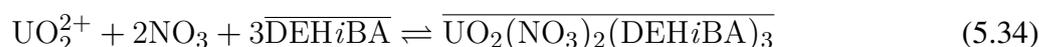
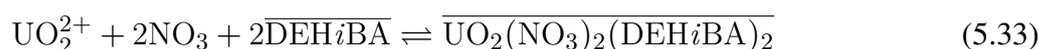
De nombreuses études dans la littérature concernant la coordination de l'uranyle avec des ligands de type monoamides ont permis de déterminer quelles fonctions de distribution radiale étaient importantes. L'uranyle est généralement entouré de deux nitrates bidentates et de deux DEH*i*BA monodentates tel qu'on peut le voir sur la figure 5.3. Cela signifie que le complexe forme le plus souvent un octaèdre avec pour centre l'atome U_R [87, 3, 2].

Nous avons donc déterminé les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination entre l'atome U_R et respectivement l'atome d'oxygène du DEH*i*BA (O_{IBA}), l'atome d'azote du nitrate (N_N), les atomes d'oxygène du nitrate (O_N) et l'atome d'oxygène de l'eau (O_W) (voir figure 5.1). Pour l'interaction entre les atomes U_R et O_{IBA} , la distance du premier pic est de 2,40 Å quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination de O_{IBA} autour de U_R varie de 1,74 pour la solution à 0,05 mol kg⁻¹ à 1,88 pour la solution à 0,22 mol kg⁻¹. Pour l'interaction entre les atomes U_R et N_N , la distance du premier pic est de 2,96 Å quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination de N_N autour de U_R varie de 2,19 pour la solution à 0,05 mol kg⁻¹ à 2,10 pour la solution à 0,22 mol kg⁻¹. Pour l'interaction entre les atomes U_R et O_N , la distance du premier pic est de 2,51 Å quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination de O_N autour de U_R varie de 3,21 pour la solution à 0,05 mol kg⁻¹ à 3,33 pour la solution à 0,22 mol kg⁻¹. L'analyse de cette courbe indique que les mélanges présentent à la fois des nitrates monodentates (seulement monodentates pour $CN_{U_R-O_N} = 2$) et bidentates (seulement bidentates pour $CN_{U_R-O_N} = 4$). Pour l'interaction entre les atomes U_R et O_W , la distance du premier pic est de 2,40 Å quelle que soit la molalité. Le nombre de coordination de O_W autour de U_R varie de 0,36 pour la solution à 0,05 mol kg⁻¹ à 0,19 pour la solution à 0,22 mol kg⁻¹.

La figure 5.4 montre les boîtes de simulation pour les concentrations 0,05 mol kg⁻¹ et 0,22 mol kg⁻¹, d'abord sans extractant (figures 1-a et 2-a) et avec les extractants (figures 1-b et 2-b) toujours en cachant le *n*-dodécane et les extractants libres. Pour le mélange à 0,05 mol kg⁻¹ en nitrate d'uranyle, on retrouve différents type de structure : des agrégats classiquement retrouvés expérimentalement par des méthodes spectroscopiques ou DRX comme sur la figure 5.5, un uranyle coordonné par deux nitrates, deux molécules d'eau et une molécule de DEH*i*BA, deux agrégats dans lesquels l'uranyle

est coordonné par deux nitrates, une molécule d'eau et une molécule de DEH*i*BA et dans l'un de ces agrégats la molécule de DEH*i*BA est liée par une liaison hydrogène à l'eau. Enfin, des agrégats plus gros sont retrouvés et composés de deux uranyles chacun. Le premier est composé de deux uranyles coordonnés chacun par deux nitrates, d'une molécule d'eau et d'une molécule de DEH*i*BA. Le second ne possède pas de molécule d'eau et chaque uranyle est coordonné par trois nitrates et deux DEH*i*BA. Il y a partage de nitrates entre les uranyles.

Le mélange à 0,22 mol kg⁻¹ en nitrate d'uranyle est composé de 42 nitrates d'uranyle organisés au sein de 38 complexes, ce qui signifie qu'il y a des complexes mononucléaires (90 %) et polynucléaires (10 %). Nous observons la formation compétitive de complexes impliquant deux DEH*i*BA ou trois :



Le complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_2}$ formé par l'équilibre 5.33 est retrouvé à 60,5 %. Ce complexe est celui majoritairement décrit dans la littérature [2, 3, 87, 19] bien que le complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_3}$ soit également décrit dans la littérature notamment par Condamines *et al.* [19] et corresponde à 10,5 % des complexes observés par dynamique moléculaire. Dans le cadre de la co-extraction de l'U(VI) et du Tc(VII) en milieu acide, des complexes mononucléaires contenant trois DEH*i*BA ont également été observés : $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_3\text{HNO}_3}$ [65]. Condamines *et al.* [19] ont cherché une raison à la présence d'une troisième molécule extractante. En effet, en raison de l'encombrement stérique, il est peu probable, que compte tenu de l'environnement proche du cation UO_2^{2+} , qu'un ligand supplémentaire puisse s'insérer en première sphère de l'uranium, mais l'existence d'un troisième ligand qui prendrait place dans la sphère de coordination externe n'a pas pu être mise en évidence. Par dynamique moléculaire, l'analyse structurale séparée des complexes contenant deux DEH*i*BA et supposés contenir trois DEH*i*BA a permis de mettre en évidence que le troisième DEH*i*BA est en réalité légèrement plus éloigné de l'atome U_R de l'uranyle (voir Fig.

5.1). L'analyse des fonctions de distribution radiale et des nombres de coordination correspondants permet de voir que les deux types de complexes sont coordonnés en première sphère par deux DEHiBA ($r_{\max,1} = 2,40 \text{ \AA}$). Pour le complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_3\text{HNO}_3}$ on observe une deuxième sphère de coordination avec une troisième molécule de DEHiBA à une distance $r_{\max,2} = 4,0 \text{ \AA}$. Parmi les espèces mononucléaires, nous retrouvons également des complexes avec des molécules d'eau (23,6 %). Parmi ces complexes, on observe des cas de substitution entre une molécule de DEHiBA et d' H_2O (complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})\text{H}_2\text{O}}$) ou d'adjonction d'une molécule d'eau (complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_2\text{H}_2\text{O}}$). Enfin, parmi les espèces polynucléaires, nous retrouvons les complexes réguliers $\overline{(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{DEHiBA})_4}$ avec deux nitrates pontants (déjà mis en évidence dans la littérature [80]), les complexes $\overline{(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{DEHiBA})_3\text{H}_2\text{O}}$ dans lesquels une molécule de DEHiBA a été substituée par une molécule d' H_2O et enfin les complexes $\overline{(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{DEHiBA})_3(\text{H}_2\text{O})_2}$ avec des molécules d'eau pontantes. Dans le cas des complexes ne faisant pas intervenir d'eau, l'atome U_R de l'uranyle a l'air d'être hexa-coordonné tandis que dans le cas des complexes avec au moins une molécule d'eau, il est penta-coordonné.

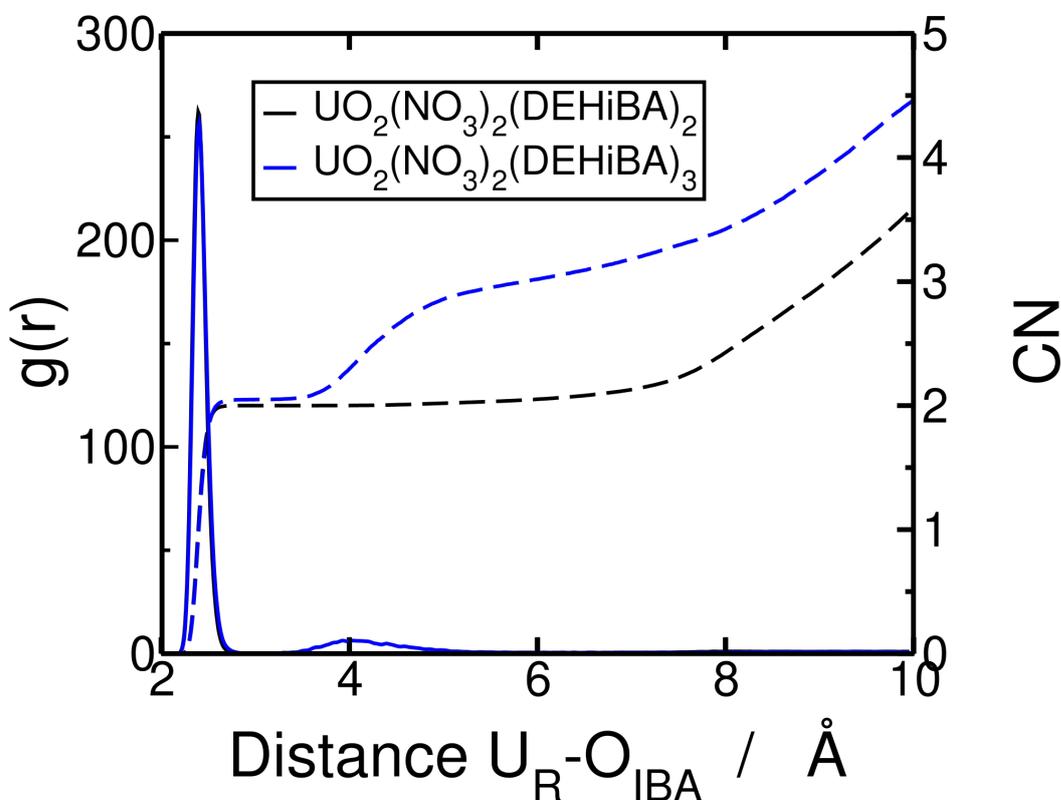


FIGURE 5.1 – Fonctions de distribution radiale $g(r)$ entre l'atome U_R de l'uranyle et l'atome O_{IBA} du DEHiBA (lignes) et Nombres de coordination correspondants CN (lignes pointillés) pour les deux types de complexes majoritairement identifiés $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_2}$ et $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_3}$

TABLE 5.2 – Nature des complexes obtenus en phase organique par dynamique moléculaire à la concentration de $0,22 \text{ mol kg}^{-1}$ en nitrate d'uranyle : ^a nature du complexe, ^b nombre de complexes et ^c % en nombre correspondant

^a Complexe	^b N	^c % Nbr
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_2$	23	60,5
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_3$	4	10,5
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})\text{H}_2\text{O}$	4	10,5
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_2\text{H}_2\text{O}$	3	7,9
$(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{DEH}i\text{BA})_4$	2	5,3
$(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{DEH}i\text{BA})_3\text{H}_2\text{O}$	1	2,6
$(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{DEH}i\text{BA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	1	2,6

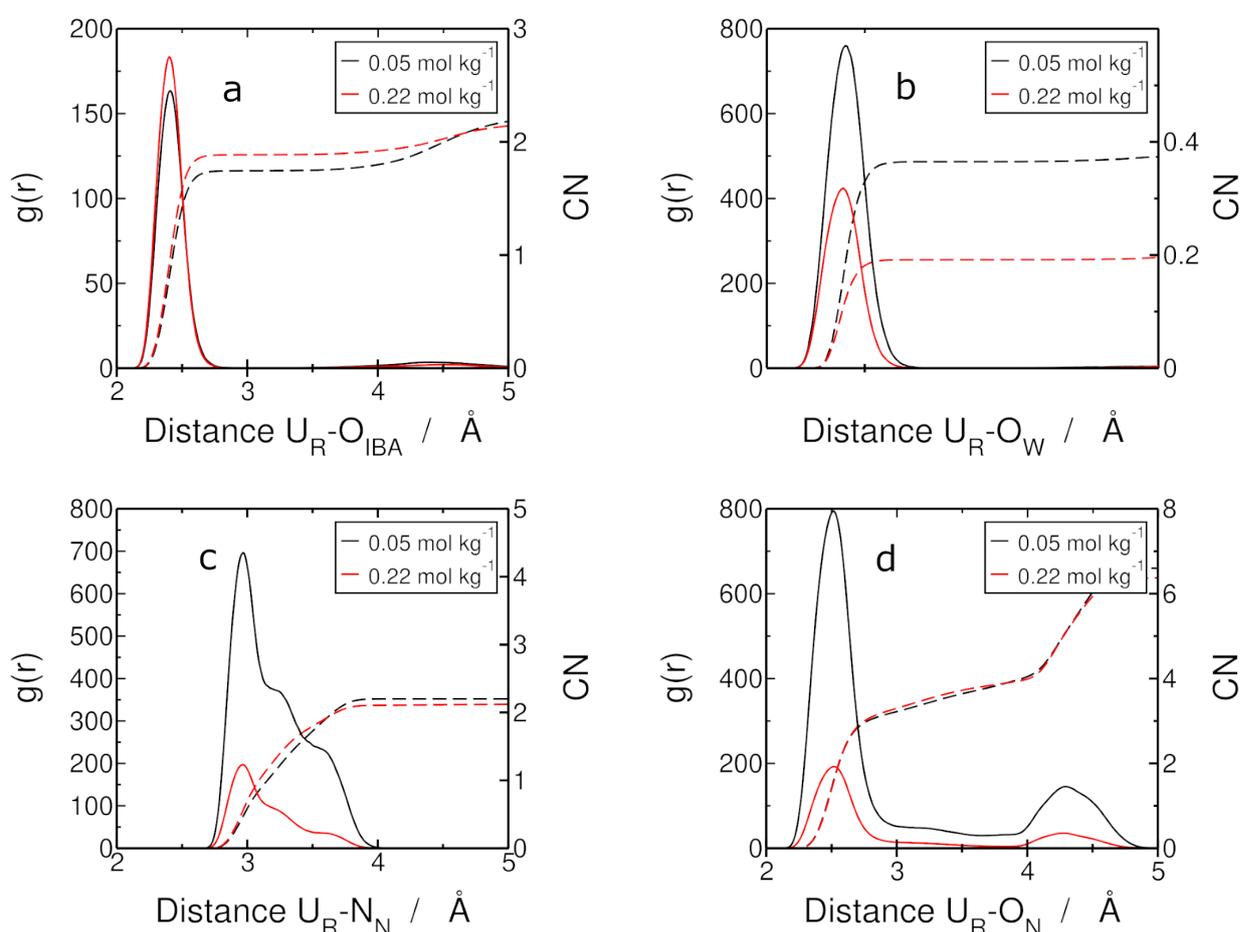


FIGURE 5.2 – Fonctions de distribution radiale $g(r)$ (lignes) et Nombre de coordination correspondants CN (lignes pointillés) en fonction de la molalité en nitrate d'uranyle a) entre l'atome U_R de l'uranyle et l'atome O_{IBA} du DEH*i*BA, b) entre l'atome U_R de l'uranyle et l'atome O_W de l'eau, c) entre l'atome U_R de l'uranyle et l'atome N_N du nitrate et d) entre l'atome U_R de l'uranyle et l'atome O_N du nitrate.

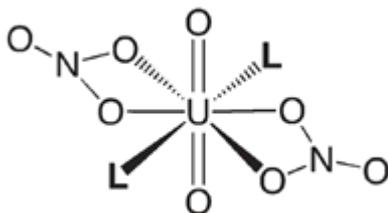


FIGURE 5.3 – Coordination du cation d'uranyle avec le ligand DEHiBA noté L [87]

5.5.2 Estimation de l'enthalpie d'extraction par la méthode de Van't Hoff

L'extraction du sel de nitrate d'uranyle à partir d'une solution aqueuse contenant du LiNO_3 à $2,99 \text{ mol L}^{-1}$ par une solution organique concentrée à 1 mol L^{-1} en DEHiBA et des traces d'eau ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), à pression de 1 bar et une température de 298,15 K a été réalisée. Pour chaque modèle décrit dans la partie **Théorie** (5.3.1), nous avons tracé la courbe $\ln K = f(1/T)$. Ces courbes sont représentées sur la figure 5.6. Sur cette figure, on remarque que quel que soit le modèle choisi, la constante d'extraction diminue lorsque T augmente, il s'agit donc bien d'une réaction exothermique. Le tableau 5.3 récapitule les enthalpies d'extraction obtenues pour les différents modèles.

TABLE 5.3 – Bilan des enthalpies d'extraction calculées à partir des expériences selon les différents modèles

Modèle	$\Delta_{ext}H^\circ$
K_{tr}°	-21.7
$K_{cplx,1}^\circ$	-26.8
$K_{cplx,2}^\circ$	-27.7

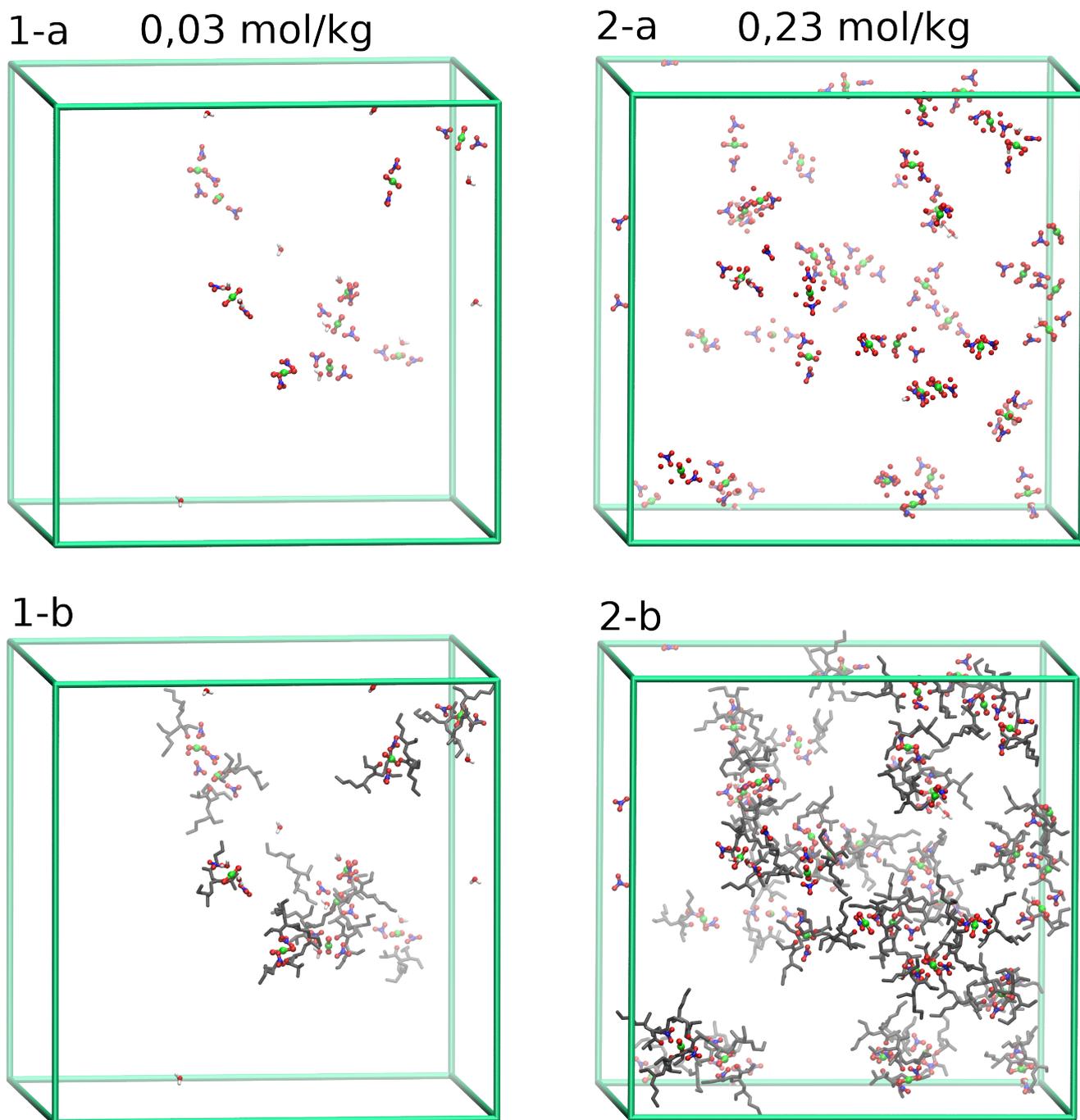


FIGURE 5.4 – Représentation des boîtes de simulation. 1) solution organique (*n* – dodécane + DEH*i*BA + H₂O + UO₂(NO₃)₂) à 0,05 mol kg⁻¹ en nitrate d'uranyle (boîte cubique de 74 Å de côté, 10 sels de nitrate d'uranyle avec 693 molécules de *n*-dodécane, 254 molécules de DEH*i*BA et 12 molécules d'H₂O) et 2) solution organique (*n* – dodécane + DEH*i*BA + H₂O + UO₂(NO₃)₂) à 0,22 mol kg⁻¹ en nitrate d'uranyle (boîte cubique de 75 Å de côté, 42 sels de nitrate d'uranyle avec 693 molécules de *n*-dodécane, 254 molécules de DEH*i*BA et 12 molécules d'H₂O).

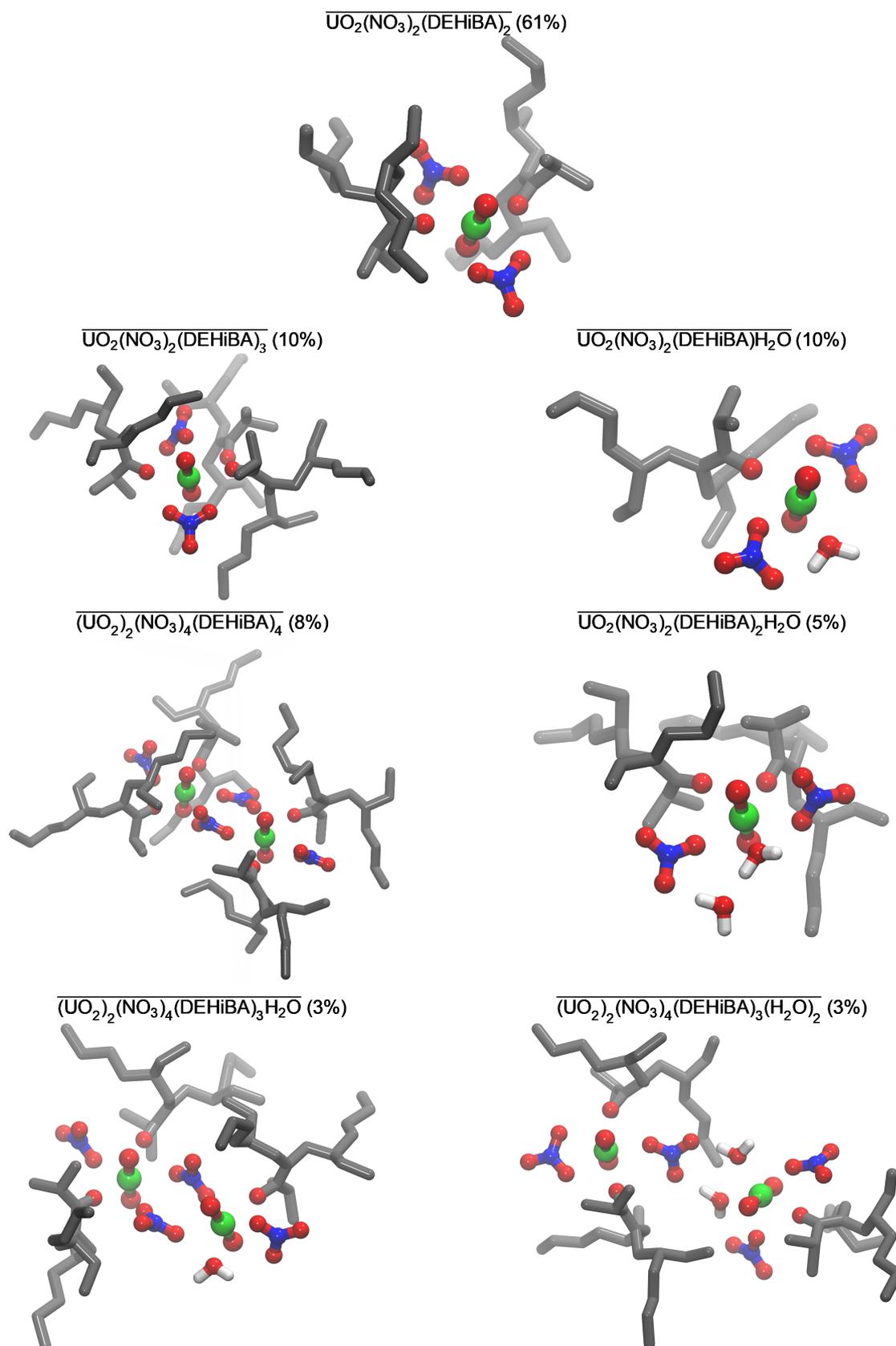


FIGURE 5.5 – Différents types d'agrégats repérés dans la simulation et leurs proportions

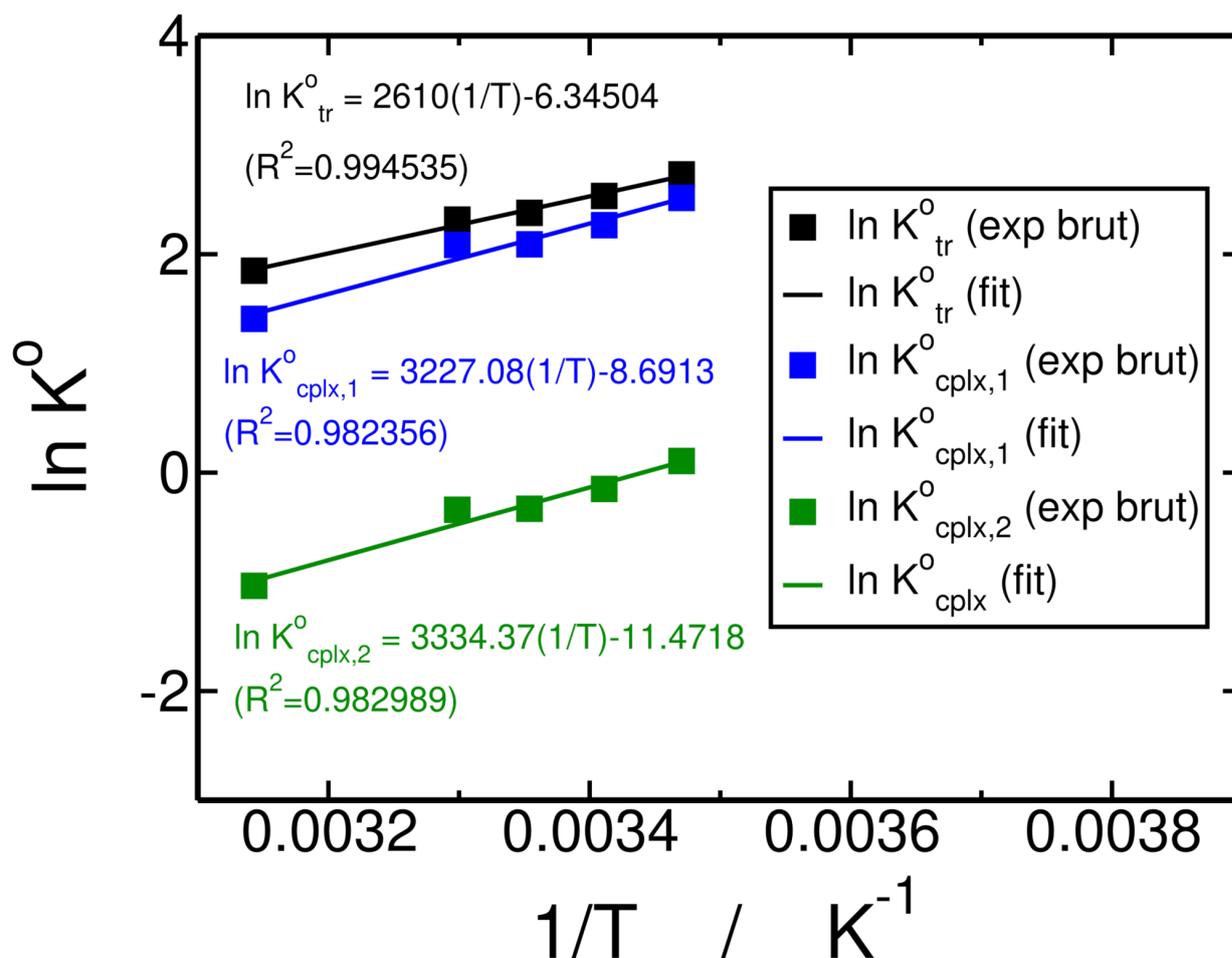


FIGURE 5.6 – Détermination de l'enthalpie d'extraction par la méthode de Van't Hoff : évolution de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température, les carrés noirs, bleus et verts correspondent respectivement aux données expérimentales traitées par le modèle de transfert, le modèle de complexation-1 et le modèle de complexation-2 et les lignes aux fits correspondants

5.5.3 Estimation de l'enthalpie d'extraction par Dynamique moléculaire

Détermination de l'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle

La première méthode est décrite dans la section 5.3.2. La figure 5.7-a montre l'enthalpie molaire brute (carrés noirs). L'ajustement linéaire (ligne magenta) de $h(x)$ est réalisé tel que décrit par l'équation 5.25 et permet d'obtenir les coefficients $A^* = -2032,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $h_{\mathcal{G}}^* = 39,65475 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,999848$). L'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle sous forme complexée en phase organique est calculée par l'équation 5.27, évaluée à $h_{UN}^{org,c} = -1992,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ et constante sur toute la gamme de fraction molaire. La deuxième méthode est décrite dans la section 5.3.2. L'ajustement linéaire de $h(x)$ est le même que décrit au paragraphe précédent ($A^* = -2032,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $h_{\mathcal{G}}^* = 39,65475 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $R^2 = 0,999848$). Sur la figure 5.7-b, on peut voir que le retrait du terme linéaire à $h(x)$ indique qu'il

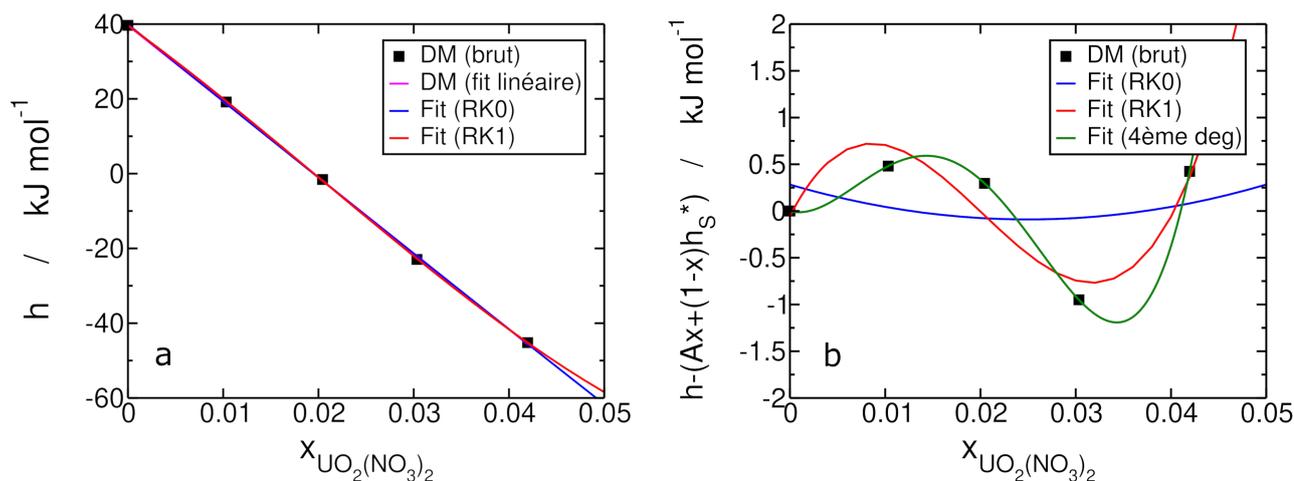


FIGURE 5.7 – a) Enthalpie molaire en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ et b) Enthalpie molaire à laquelle on soustrait le terme linéaire pour le mélange (n -dodécane+DEHiBA+ H_2O + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$), les lignes bleue et rouge correspondent respectivement aux ajustements de l'équation 4.1 avec $n = 0$ et $n = 1$.

y a du "bruit". Le meilleur ajustement pour $h_R(x)$ est celui pour $n = 1$ ($R^2 = 0,921076$), l'ajustement pour $n = 0$ est mauvais ($R^2 = 0,250307$). L'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle sous forme complexée en phase organique a tout de même été calculée. Elle est représentée sur la figure 5.8 et évaluée à dilution infinie, respectivement à $h_{UN}^{\infty org,c} = -2022,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 0$ et à $h_{UN}^{\infty org,c} = -1794,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $n = 1$. Comme nous l'avons vu précédemment, le retrait du terme linéaire montre principalement du bruit de mesure et pour ces mélanges organiques chargés en uranium, ces valeurs d'enthalpies molaires partielles sont très approximatives.

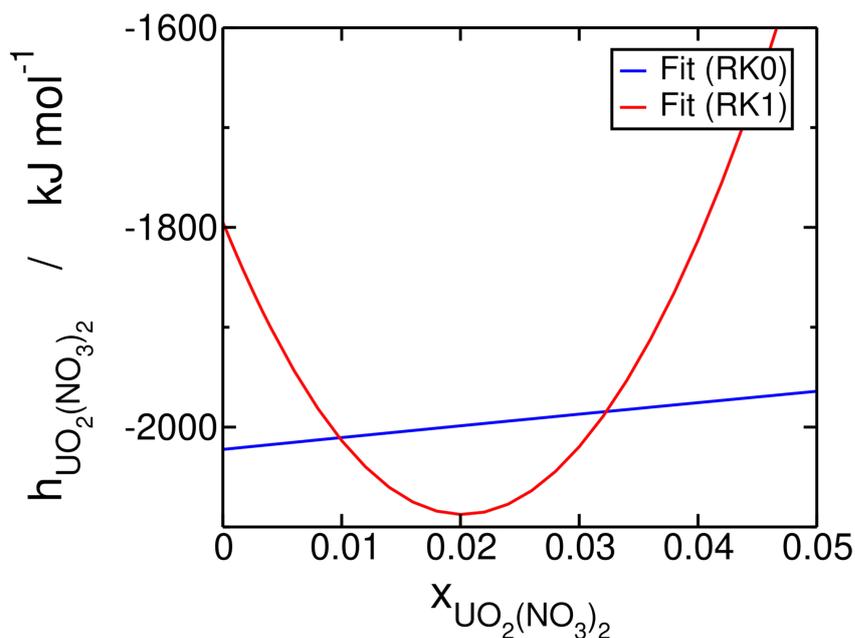


FIGURE 5.8 – Enthalpie molaire partielle de l'uranyle en fonction de la fraction molaire en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ pour le mélange $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{DEHiBA} + \text{H}_2\text{O}$, les lignes bleue et rouge correspondent respectivement aux ajustements par l'équation 4.1 avec $n = 0$ et $n = 1$.

TABLE 5.4 – Paramètres thermodynamiques ajustés pour le mélange quaternaire ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{DEHiBA} + \text{H}_2\text{O} + n - \text{dodécane}$)

n	A^*	h_S^*	a_0	a_1	L_0	L_1	B_0	B_1
terme linéaire	-2032,4	39,65475						
0			-597,294		567,713	0,282848	-1425,03225	39,93759
1			8-347199	-120601	226796	-0,054883	224803	39,59991

Calcul de l'enthalpie d'extraction avec le modèle de transfert

L'enthalpie d'extraction avec ce modèle est

$$\Delta_{tr}H^o = h_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^{\text{org}} - h_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^{\text{aq, LiNO}_3} \quad (5.35)$$

On trouve alors $\Delta_{tr}H^o = -1992,74 \pm 0,30 - (-2130,24 \pm 2,11) = 137,50 \pm 2,41 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABLE 5.5 – Enthalpies molaires partielles obtenues pour les espèces considérées en phase aqueuse ou organique

espèce	milieu	h_i (kJ/mol)	Δh_i (kJ/mol)
nitrate d'uranyle	aqueux avec LiNO_3	-2130,24	2,11
nitrate d'uranyle	aqueux sans LiNO_3	-2138,06	2,24
nitrate d'uranyle	organique (n -dodécane pur)	-1992,74	0,30
complexe	organique (n -dodécane pur)	-2026,90	38,45
ligand	organique (n -dodécane pur)	46,67	1,61

Calcul de l'enthalpie d'extraction avec le modèle de complexation

Le calcul de l'enthalpie d'extraction avec ce modèle nécessite la détermination des enthalpies molaires partielles à dilution infinie des différentes espèces en solution organique et en solution aqueuse. L'enthalpie molaire partielle du nitrate en milieu aqueux avec ($h_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^{\text{LiNO}_3, \text{aq}} = -2130,24 \pm 2,11 \text{ kJ mol}^{-1}$) et sans ($h_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^{\text{aq}} = -2138,06 \pm 2,24 \text{ kJ mol}^{-1}$) LiNO_3 a été estimée au chapitre 4. L'enthalpie molaire partielle du ligand (DEHiBA) a été déterminée lors du travail sur les mélanges organiques binaires du chapitre 3. La valeur d'enthalpie molaire partielle utilisée ici est celle de la courbe A.3 à dilution infinie ($46,67 \pm 1,67 \text{ kJ mol}^{-1}$). L'enthalpie du complexe a été estimée à $h_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2}^{\text{org}} = -2026,90 \pm 38,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ par la méthode de la référence.

L'enthalpie d'extraction, lorsqu'on ne prend pas en compte les nitrates est

$$\Delta_{\text{cplx},1}H^o = h_C - h_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^{\text{aq}} - 2h_{\text{L}_1\text{libre}}^{\text{aq}} \quad (5.36)$$

On trouve alors $\Delta_{\text{cplx},1}H^o = -2026,90 \pm 38,45 - (-2138,06 \pm 2,24) - 2 * 46,67 \pm 1,67 = 17,81 \pm 37,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

L'enthalpie d'extraction, lorsqu'on prend en compte les nitrates est

$$\Delta_{\text{cplx},2}H^o = h_C - h_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^{\text{aq, LiNO}_3} - 2h_{\text{L}_1\text{libre}}^{\text{aq}} \quad (5.37)$$

On trouve alors $\Delta_{\text{cplx},2}H^o = -2026,90 \pm 38,45 - (-2130,24 \pm 2,11) - 2 * 46,67 \pm 1,67 = 9,99 \pm 37,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.6. Conclusion

Nous avons exploité des expériences d'extraction par la méthode de *Van't Hoff* et calculé à partir de simulations de dynamique moléculaire à une température de 298,15 K et une pression de 1 bar, les

TABLE 5.6 – Comparaison des enthalpies d'extraction obtenues pour l'étude de l'extraction de l'uranyle par un système (*n*-dodécane+DEHiBA)

	Expériences (kJ mol ⁻¹)	DM (kJ mol ⁻¹)	Ecart (k _B T)
$\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$	-21,7	137 ± 2,41	64
$\Delta_{\text{cplx},2}H^{\circ}$	-27,7	9,99 ± 37,3	15

enthalpies molaires partielles du nitrate d'uranyle en phase organique à plusieurs concentrations, ainsi que les enthalpies molaires partielles des différentes espèces présentes en phase aqueuse et organique (par la méthode de la référence, hormis pour le ligand DEHiBA pour lequel nous avons repris la valeur déterminée lors du travail du chapitre 3).

L'étude structurale menée par dynamique moléculaire a permis de déterminer la nature des complexes obtenus en phase organique à la concentration de 0,22 mol kg⁻¹ en nitrate d'uranyle correspondant aux conditions expérimentales. Le tableau 5.2 et la figure 5.5 montrent les différentes structures possibles et leurs représentations graphiques. Le complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_2}$ est majoritaire et nous retrouvons également le complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_3}$ correspondant au complexe $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_2}$ mais avec l'insertion d'un troisième ligand, non pas en première sphère mais en deuxième sphère de coordination (comme le suggérait Condamines *et al.*) à environ 4 Å (voir Fig. 5.1).

Le lien entre les expériences et les simulations a été réalisé pour les deux modèles (le modèle de transfert et le modèle de complexation). Pour le modèle de transfert nous trouvons des $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$ de -21,7 kJ mol⁻¹ pour les expériences et de 137 ± 2,41 kJ mol⁻¹ pour les simulations soit un écart de 64 k_BT. Pour le modèle de complexation nous trouvons des $\Delta_{\text{cplx},2}H^{\circ}$ de -27,7 kJ mol⁻¹ pour les expériences et de 9,99 ± 37,3 kJ mol⁻¹ pour les simulations soit un écart de 14 k_BT. Il y a donc un écart important de plusieurs k_BT pour le calcul de l'enthalpie d'extraction que ce soit pour l'enthalpie de transfert globale ou pour l'enthalpie du modèle de complexation simple, mais compte tenu des incertitudes, le modèle de complexation fournit une bonne estimation de l'enthalpie d'extraction (valeurs comprises entre -27,4 et 47,3 kJ mol⁻¹). C'est un résultat important. Le modèle moléculaire n'est donc pas capable de prédire l'enthalpie de transfert.

Les différences observées peuvent être dues à plusieurs facteurs. *i)* Tout d'abord, pour le modèle de complexation, l'existence d'un seul type de complexe n'est pas suffisante pour décrire les structures,

comme nous l'avons vu lors de l'étude structurale en phase organique. Mais ce problème n'apparaît pas pour le modèle de transfert global qui ne présuppose pas de complexe particulier. *ii*) Ensuite, il est possible qu'il existe des écarts à l'idéalité dus à une concentration en nitrate d'uranyle qui n'est pas si faible ($0,05 \text{ mol kg}^{-1}$). Mais compte tenu de l'ordre de grandeur, il semble difficile d'arriver à une telle différence. *iii*) En outre les corrections dues aux blocages quantiques peuvent ne pas être constantes pendant le transfert, mais là encore on ne s'attend pas à un tel écart. *iv*) La précision en simulation est aussi limitée par les problèmes de thermalisation de la phase organique dus à la lenteur des équilibres qui y ont lieu. On ne simule qu'une partie des agrégats possibles et le calcul des grandeurs s'en trouve affecté. La différence des valeurs obtenues par les deux méthodes comparées aux expériences montre que cet effet peut être important. *v*) Enfin, *at last but not least*, le champ de force lui-même n'est pas forcément valide. Si le terme pour la phase aqueuse a été bien validé, il n'en est pas de même pour l'enthalpie molaire partielle dans la phase organique. Il est probable que des termes de complexation supplémentaires stabilisent finalement les complexes, au delà des phénomènes simples représentés ici par nos potentiels classiques. Ceux-ci pourraient ainsi ne pas affecter la structure modélisée (qui peut être facilement vérifiée expérimentalement) s'ils sont à peu près constants. En revanche, ils pourraient stabiliser de façon conséquente les complexes formés par les ions et donc être à la source de ces dizaines de $k_B T$ qui manquent pour permettre le transfert.

Notre travail souligne donc l'intérêt des méthodes calorimétriques pour valider et développer des champs de force. Ceci est d'autant plus important qu'au niveau de la prédiction de l'enthalpie d'extraction elle-même, la grandeur de contrôle est l'enthalpie libre d'extraction $\Delta_{\text{ext}} G^o$ qui dépend directement de $\Delta_{\text{ext}} H^o$ du fait de la relation 5.6. Globalement l'extraction n'est possible que grâce à l'enthalpie de complexation des ions, la contribution entropique étant plutôt défavorable, l'agrégation étant nécessaire à l'extraction. Il est donc nécessaire d'avoir des champs de forces capables de prédire l'enthalpie d'extraction pour pouvoir prédire l'enthalpie libre ou le coefficient de distribution par dynamique moléculaire.

En terme de sélectivité, la situation peut être meilleure. Il est possible que les effets spécifiques contrôlant la sélectivité du procédé et traduisant les différences d'extraction entre les éléments (U(VI)/Pu(IV) par exemple) soient mieux représentés par dynamique moléculaire. Les grandeurs d'extraction $\Delta_{\text{ext}} H^o$

et $\Delta_{\text{ext}}G^o$ seraient alors éloignées des valeurs expérimentales tandis que les grandeurs de sélectivité $\Delta\Delta_{\text{ext}}H^o$ et $\Delta\Delta_{\text{ext}}G^o$ (qui sont les différences de valeur pour deux métaux différents) seraient mieux modélisées.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont permis de montrer que la méthodologie développée couplant des expériences de microcalorimétrie isotherme de titration et des simulations de dynamique moléculaire pour des mélanges liquides complexes était pertinente pour évaluer les interactions intermoléculaires, évaluer la fiabilité du champ de force et étudier les structures des ions en solutions aqueuse et organique.

Malgré son importance, la description de l'extraction liquide-liquide est rendue difficile car le lien entre les méthodes expérimentales et les interactions présentes dans la solution n'est pas direct en raison des nombreux phénomènes d'organisation qui peuvent se produire. Nous avons proposé une nouvelle méthodologie combinant des mesures microcalorimétriques et des simulations de dynamique moléculaire pour mieux décrire la nature et la force de ces interactions dans ces fluides complexes.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes concentrés sur les mélanges extractant-diluant (N,N-dialkylamides+*n*-alcanes). Les enthalpies du mélange, de dilution et d'excès ont été obtenues par mesures microcalorimétriques à 298 K et 1 bar, à la fois pour le *n*-dodécane et le *n*-heptane avec du DEHiBA (N-di(2ethylhexyl)isobutyramide) et pour le *n*-dodécane avec du DEHBA (N,N-di(2ethylhexyl)butyramide). Ces résultats ont été comparés, grâce à une nouvelle méthode que nous présentons ici, à des simulations de dynamique moléculaire réalisées sur ces mêmes systèmes. Nous

avons notamment analysé l'influence de la ramification alkyle des molécules extractantes et le rôle du diluant. La comparaison des enthalpies d'excès obtenues par dynamique moléculaire des différents mélanges nous a permis de conclure que plus la longueur de la ramification du *n*-alkane est importante, plus l'enthalpie d'excès est grande et la présence d'une ramification *isobutyle* est aussi responsable de la majoration de l'enthalpie d'excès. Ces comportements ont été observés dans la littérature pour d'autres mélanges [83, 99, 98, 9]. Globalement, l'enthalpie d'excès est telle que ces mélanges ne sont énergétiquement pas très différents des solutions ordinaires, mais le bilan détaillé montre une attraction importante entre les extractants, qui peut conduire à la formation d'entités macromoléculaires favorisant l'extraction.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudiés les mélanges aqueux binaires (composés d'un seul sel) et ternaires (contenant un sel de fond à concentration constante). Les mélanges étudiés sont les mélanges ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) et ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) à 298 K et 1 bar. La méthodologie du chapitre 3 a été adaptée aux mélanges multiconstituants avec des électrolytes et nous avons pu comparer l'enthalpie de dilution expérimentale et celle obtenue par dynamique moléculaire des mélanges ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) et ($\text{LiNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$). Une étude structurale par dynamique moléculaire a également été menée pour les trois mélanges à différentes concentrations mais le manque de données de la littérature sur l'influence de la concentration en sel sur la structure ne nous a pas permis de faire de comparaison.

Enfin, dans la troisième et dernière partie de ce travail, nous avons étudié les mélanges organiques ($\text{DEH}i\text{BA} + n - \text{dodécane} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations en nitrate d'uranyle. L'étude structurale a permis de déterminer qu'environ 60% des complexes étaient $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_2}$. L'enthalpie molaire partielle du sel de nitrate d'uranyle ainsi que celle des autres espèces calculées dans les chapitres précédents ont permis de calculer l'enthalpie d'extraction avec les deux modèles. Le modèle de transfert ne supposait pas un type de complexe particulier et le modèle de complexation se focalisait sur le complexe majoritaire représentatif $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEH}i\text{BA})_2}$ sans considérer les autres complexes observés (voir tableau 5.2). Nous avons montré que la simulation moléculaire n'était

pas capable de prédire les enthalpies d'extraction mesurées. Ce résultat important montre la nécessité d'améliorer les champs de force pour prédire l'extraction au niveau moléculaire.

En conclusion, la calorimétrie semble être une méthode de choix pour relier les expériences de calorimétrie et/ou de Van't Hoff et la modélisation moléculaire de ces mélanges liquides complexes combinée aux développements expérimentaux pourrait bénéficier de son utilisation plus fréquente, notamment pour valider les champs de force. En modélisation, cette idée est d'autant plus importante que les grandeurs mesurées en calorimétrie sont reliées à H . Leur calcul par simulation est donc direct à la différence des grandeurs d'extraction reliées à G qui nécessitent une intégration thermodynamique et donc plusieurs simulations.

Il serait intéressant d'appliquer cette méthodologie à d'autres actinides/lanthanides pour lesquels, à la fois, des expériences calorimétriques et des simulations de dynamique moléculaire sont possibles. De plus, il serait intéressant d'étudier expérimentalement, la contribution liée à la dilution du complexe, pour comparer l'enthalpie de dilution en phase organique chargée en nitrate d'uranyle avec (N,N-dialkylamides+n-dodécane+eau).

Une seconde approche, plus délicate, consistera à déterminer précisément les termes entropiques afin de mieux estimer l'origine de la sélectivité pour un soluté donné. Actuellement, les termes entropiques sont estimés avec une grande incertitude du fait de leur détermination indirecte par mesures expérimentales et de simulations moléculaires longues et délicates. La difficulté vient du fait que les temps caractéristiques de la chimie dans la partie organique sont longs comparés à ceux possibles en dynamique moléculaire. Les simulations ne sont donc pas nécessairement bien thermalisées. Seul le calcul de H et S permettra de mieux prédire et de comprendre la sélectivité en extraction liquide-liquide en identifiant les contributions enthalpiques et entropiques.

Annexe A

Annexe A - Données supplémentaires sur l'étude des mélanges binaires en phase organique

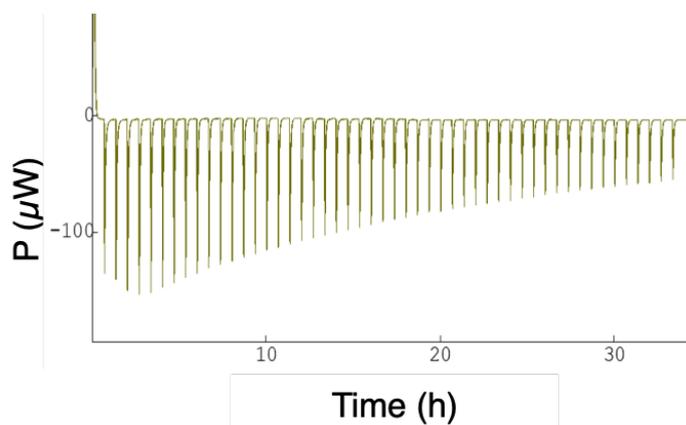


FIGURE A.1 – Exemple de thermogramme représentant la puissance mesurée en fonction du temps

TABLE A.1 – Paramètres ajustés a_k , h_1^* et h_2^* (J mol^{-1}) pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA)

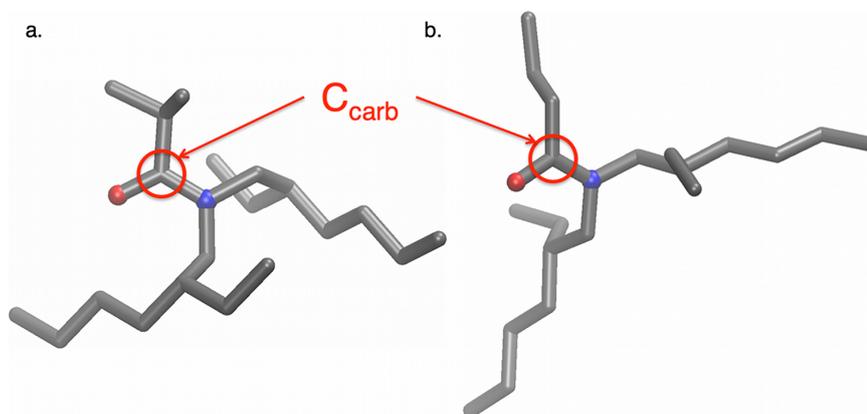
	n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	h_1^*	h_2^*
Experiments	0	4748.20						
	1	3949.60	-1463.81					
	2	4040.41	-1224.24	713.883				
	3	4026.66	-1184.65	666.584	-260.562			
	4	4036.89	-1189.33	602.396	-199.105	203.114		
Simulations	0	4068.57					40897.1	38706.3
	1	4068.57	-1791.79				41026.9	38577.5
	2	4068.63	-1791.79	1320.84			40988.0	38539.5
	3	4068.63	-2061.81	1320.86	1015.60		40978.2	38549.3
	4	4189.37	-2061.78	-274.299	1015.45	3132.012	40969.9	38541.0

TABLE A.2 – Écart quadratique moyen entre les données expérimentales et les données de simulations de dynamique moléculaire pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA)

J/mol	$\Delta_{\text{dil}}H(x)$		$h^E(x)$		h(x)	
	σ	dev(%)	σ	dev(%)	σ	dev(%)
DM (fit $n = 1$)	295	21	47	6.8	47	0.12
DM (fit $n = 2$)	109	7.7	48	6.8	48	0.12

TABLE A.3 – Critères de validation des données expérimentales et des données simulées par dynamique moléculaire pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA) : limite de l'enthalpie de dilution et coordonnées du maximum de l'enthalpie d'excès

J/mol	$\lim_{x \rightarrow 0} \Delta_{\text{dil}}H(x)$		$x(\Delta_{\text{dil}}H(x) = h^E(x))$		$y(\Delta_{\text{dil}}H(x) = h^E(x))$	
	Value	dev(%)	Value	dev(%)	Value	dev(%)
Exp	3530		0.42		1036	
DM (fit $n = 1$)	2276	35	0.40	4.3	1062	2.5
DM (fit $n = 2$)	3597	1.9	0.38	10	1077	4.0

**FIGURE A.2** – Images des molécules extractantes : (a) DEHiBA et (b) DEHBA et le carbone de l'atome de fonction carbonyle est entouré en rouge.

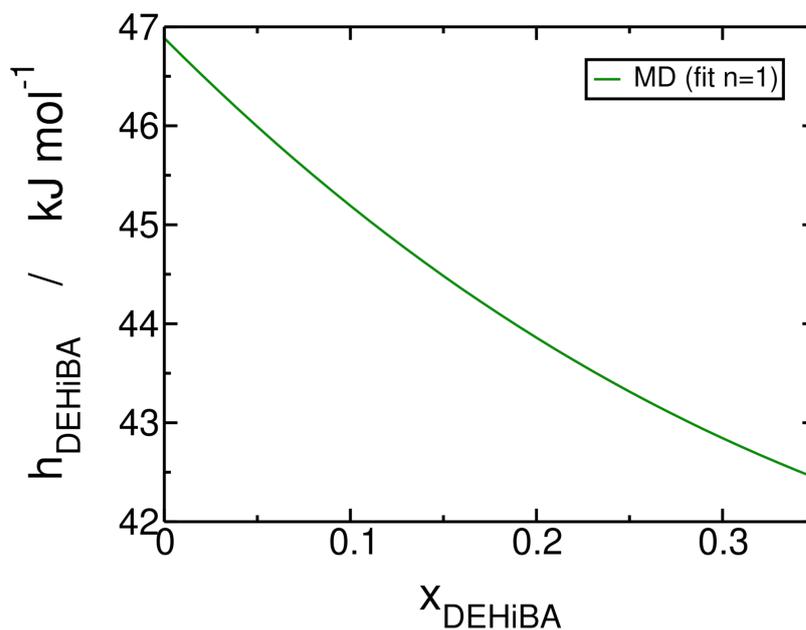


FIGURE A.3 – Enthalpie molaire partielle du DEHiBA en fonction de la fraction molaire en DEHiBA pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA) obtenue par ajustement de l'équation 2.72 avec $n = 1$ (ligne verte).

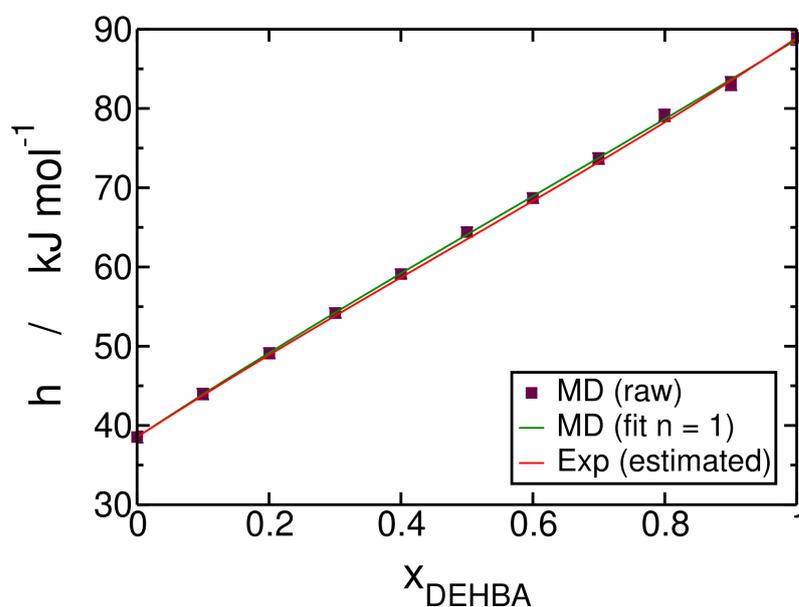


FIGURE A.4 – Enthalpie molaire en fonction de la fraction molaire en DEHBA pour le mélange (*n*-dodécane+DEHBA) calculée à partir des données brutes de la dynamique moléculaire (carrés marrons), obtenue par ajustement de l'équation 3.19 avec $n = 1$ (ligne verte), et obtenue expérimentalement (ligne rouge) en ajoutant le terme idéal calculé par la dynamique moléculaire à l'enthalpie molaire excédentaire obtenue par ajustement des paramètres.

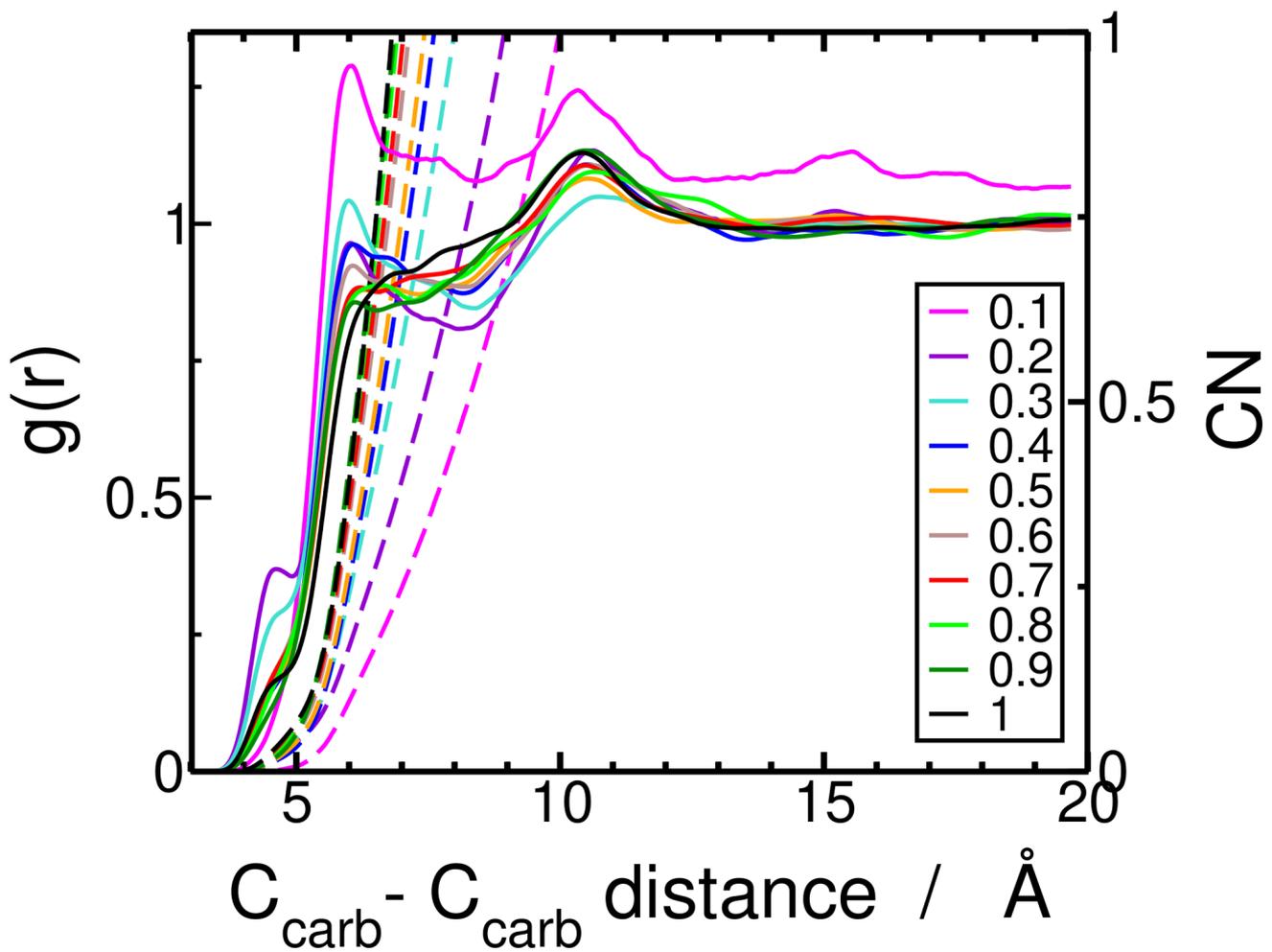


FIGURE A.5 – Fonction de distribution radiale $g(r_{C_{\text{carb}}-C_{\text{carb}}})$ (ligne) et nombre de coordination correspondant $N(r_{C_{\text{carb}}-C_{\text{carb}}})$ (ligne pointillée) pour plusieurs fractions molaires en DEHiBA pour le mélange (*n*-dodécane+DEHiBA).

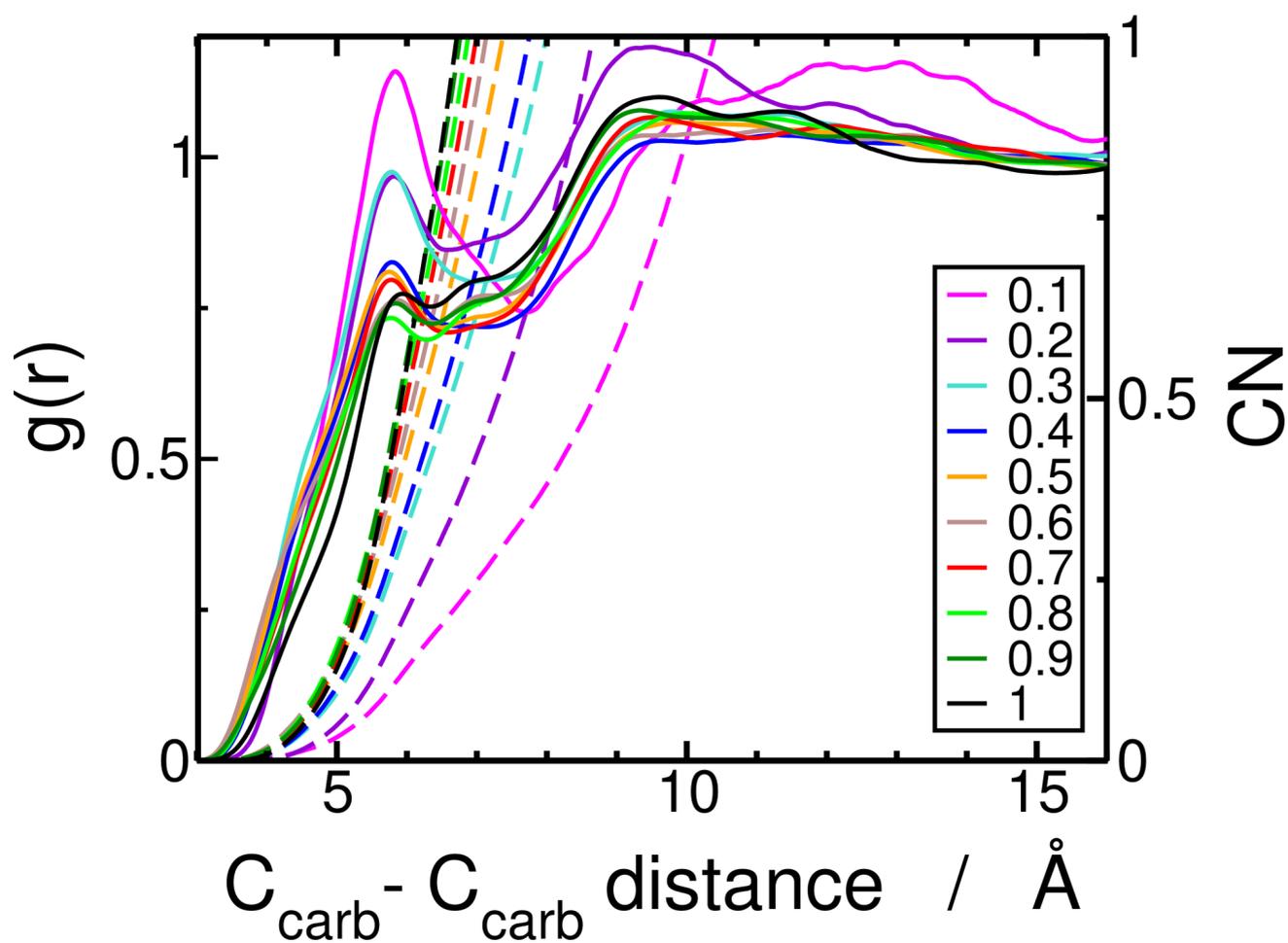


FIGURE A.6 – Fonction de distribution radiale $g(r_{C_{\text{carb}}-C_{\text{carb}}})$ (ligne) et nombre de coordination correspondant $N(r_{C_{\text{carb}}-C_{\text{carb}}})$ (ligne pointillée) pour plusieurs fractions molaires en DEHBA pour le mélange (*n*-dodécane+DEHBA).

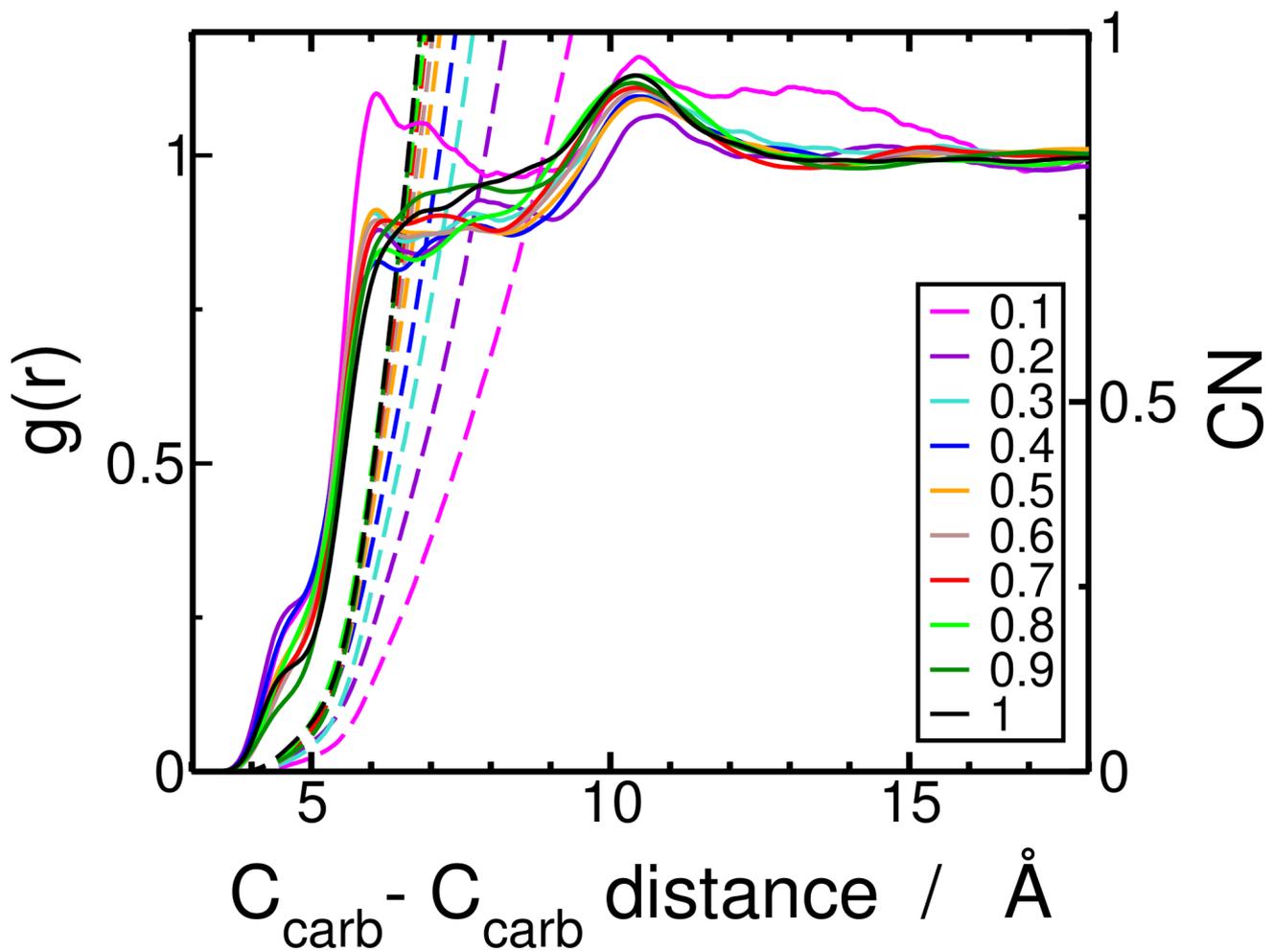


FIGURE A.7 – Fonction de distribution radiale $g(r_{C_{\text{carb}}-C_{\text{carb}}})$ (ligne) et nombre de coordination correspondant $N(r_{C_{\text{carb}}-C_{\text{carb}}})$ (ligne pointillée) pour plusieurs fractions molaires en DEHiBA pour le mélange (*n*-heptane+DEHiBA).

Annexe B

Annexe B - Données brutes obtenues par microcalorimétrie et données d'entrées pour les simulations de dynamique moléculaire

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEH*i*BA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEH*i*BA, ^d Fraction molaire en DEH*i*BA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEH}i\text{BA}}$ (mol L^{-1})	^d $x_{\text{DEH}i\text{BA}}$	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
28-Sep-2018	51	0,530	0,130	-7,558	171,65
28-Sep-2018	50	0,536	0,131	-7,749	175,99
28-Sep-2018	49	0,541	0,133	-7,83	177,83
28-Sep-2018	48	0,547	0,134	-8,018	182,10
28-Sep-2018	47	0,552	0,136	-8,076	183,42

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
28-Sep-2018	46	0,558	0,137	-8,24	187,14
28-Sep-2018	45	0,564	0,139	-8,404	190,87
28-Sep-2018	44	0,570	0,140	-8,636	196,14
28-Sep-2018	43	0,576	0,142	-8,749	198,70
28-Sep-2018	42	0,583	0,144	-8,936	202,95
28-Sep-2018	41	0,589	0,145	-9,067	205,92
28-Sep-2018	40	0,596	0,147	-9,24	209,85
28-Sep-2018	39	0,602	0,149	-9,406	213,62
28-Sep-2018	38	0,609	0,151	-9,627	218,64
28-Sep-2018	37	0,616	0,153	-9,726	220,89
28-Sep-2018	36	0,624	0,155	-10,072	228,75
28-Sep-2018	35	0,631	0,157	-10,194	231,52
28-Sep-2018	34	0,639	0,159	-10,439	237,08
28-Sep-2018	33	0,646	0,161	-10,643	241,72
28-Sep-2018	32	0,654	0,163	-10,879	247,08
28-Sep-2018	31	0,662	0,165	-11,017	250,21
28-Sep-2018	30	0,671	0,167	-11,34	257,55
28-Sep-2018	29	0,679	0,170	-11,564	262,63
12-Oct-2018	51	0,448	0,171	-11,903	270,33
28-Sep-2018	28	0,688	0,172	-11,797	267,93
12-Oct-2018	50	0,451	0,173	-12,236	277,90
12-Oct-2018	49	0,454	0,175	-12,319	279,78

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEH/BA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEH/BA, ^d Fraction molaire en DEH/BA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEH/BA}}$ (mol L^{-1})	^d $x_{\text{DEH/BA}}$	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
28-Sep-2018	27	0,697	0,175	-12,095	274,69
12-Oct-2018	48	0,457	0,177	-12,548	284,98
28-Sep-2018	26	0,706	0,177	-12,318	279,76
12-Oct-2018	47	0,460	0,179	-12,687	288,14
28-Sep-2018	25	0,716	0,180	-12,647	287,23
12-Oct-2018	46	0,463	0,181	-12,987	294,95
28-Sep-2018	24	0,726	0,183	-12,922	293,48
12-Oct-2018	45	0,466	0,183	-13,236	300,61
12-Oct-2018	44	0,469	0,185	-13,508	306,79
28-Sep-2018	23	0,736	0,185	-13,124	298,06
12-Oct-2018	43	0,472	0,187	-13,74	312,05
28-Sep-2018	22	0,746	0,188	-13,488	306,33
12-Oct-2018	42	0,476	0,189	-14,04	318,87
12-Oct-2018	41	0,479	0,192	-13,993	317,80
12-Oct-2018	40	0,482	0,194	-14,607	331,75
12-Oct-2018	39	0,486	0,197	-14,974	340,08
12-Oct-2018	38	0,489	0,199	-15,336	348,30
12-Oct-2018	37	0,493	0,202	-15,662	355,71
12-Oct-2018	36	0,496	0,204	-16,046	364,43
12-Oct-2018	35	0,500	0,207	-16,366	371,69
12-Oct-2018	34	0,504	0,210	-16,725	379,85
12-Oct-2018	33	0,508	0,213	-17,086	388,05

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
12-Oct-2018	32	0,511	0,216	-17,443	396,15
12-Oct-2018	31	0,515	0,219	-17,835	405,06
12-Oct-2018	30	0,519	0,222	-18,209	413,55
12-Oct-2018	28	0,527	0,229	-18,966	430,74
12-Oct-2018	27	0,531	0,232	-19,331	439,03
12-Oct-2018	26	0,535	0,236	-19,555	444,12
12-Oct-2018	25	0,540	0,239	-20,41	463,54
12-Oct-2018	24	0,544	0,243	-20,931	475,37
12-Oct-2018	23	0,548	0,247	-21,42	486,48
12-Oct-2018	22	0,553	0,251	-21,943	498,36
12-Oct-2018	21	0,557	0,255	-22,441	509,67
12-Oct-2018	20	0,562	0,259	-22,949	521,20
12-Oct-2018	19	0,567	0,264	-23,566	535,22
12-Oct-2018	18	0,571	0,268	-24,226	550,21
12-Oct-2018	17	0,576	0,273	-24,94	566,42
12-Oct-2018	16	0,581	0,278	-25,526	579,73
12-Oct-2018	15	0,586	0,283	-26,32	597,76
2-Oct-2018	49	1,072	0,284	-26,284	596,95
2-Oct-2018	48	1,083	0,288	-26,846	609,71
12-Oct-2018	14	0,591	0,288	-27,047	614,27
2-Oct-2018	47	1,095	0,291	-27,307	620,18
12-Oct-2018	13	0,596	0,294	-27,802	631,42

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEH/BA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEH/BA, ^d Fraction molaire en DEH/BA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEH/BA}}$ (mol L^{-1})	^d $x_{\text{DEH/BA}}$	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
2-Oct-2018	46	1,107	0,295	-27,706	629,24
2-Oct-2018	45	1,119	0,299	-28,296	642,64
12-Oct-2018	12	0,601	0,299	-28,586	649,23
2-Oct-2018	44	1,131	0,303	-28,786	653,77
12-Oct-2018	11	0,607	0,305	-29,438	668,58
2-Oct-2018	43	1,144	0,307	-29,196	663,08
2-Oct-2018	42	1,157	0,311	-29,873	678,46
12-Oct-2018	10	0,612	0,311	-30,262	687,29
2-Oct-2018	41	1,170	0,315	-30,442	691,38
12-Oct-2018	9	0,618	0,318	-31,167	707,85
2-Oct-2018	40	1,183	0,319	-31,069	705,62
2-Oct-2018	39	1,197	0,324	-31,585	717,34
12-Oct-2018	8	0,623	0,324	-32,128	729,67
2-Oct-2018	38	1,211	0,328	-32,467	737,37
12-Oct-2018	7	0,629	0,331	-33,245	755,04
2-Oct-2018	37	1,226	0,333	-33,148	752,84
2-Oct-2018	36	1,241	0,338	-33,843	768,62
2-Oct-2018	35	1,256	0,343	-34,513	783,84
12-Oct-2018	5	0,641	0,346	-35,411	804,23
2-Oct-2018	34	1,272	0,348	-34,753	789,29
12-Oct-2018	4	0,647	0,354	-36,599	831,21
2-Oct-2018	32	1,304	0,359	-36,692	833,33

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
2-Oct-2018	31	1,321	0,364	-37,524	852,22
2-Oct-2018	30	1,338	0,370	-38,328	870,48
2-Oct-2018	29	1,356	0,376	-39,131	888,72
15-Oct-2018	51	1,369	0,380	-40,646	923,13
2-Oct-2018	28	1,374	0,382	-39,964	907,64
15-Oct-2018	50	1,383	0,384	-40,646	923,13
2-Oct-2018	27	1,393	0,388	-40,495	919,70
15-Oct-2018	49	1,397	0,389	-41,475	941,95
15-Oct-2018	48	1,411	0,394	-42,02	954,33
2-Oct-2018	26	1,412	0,395	-41,69	946,84
15-Oct-2018	47	1,426	0,399	-42,764	971,23
2-Oct-2018	25	1,431	0,402	-42,66	968,87
15-Oct-2018	46	1,441	0,404	-43,458	986,99
2-Oct-2018	24	1,452	0,409	-43,749	993,60
15-Oct-2018	45	1,456	0,410	-44,333	1006,86
15-Oct-2018	44	1,472	0,415	-44,607	1013,09
2-Oct-2018	23	1,473	0,416	-44,669	1014,49
15-Oct-2018	43	1,487	0,421	-45,693	1037,75
2-Oct-2018	22	1,494	0,424	-45,756	1039,18
15-Oct-2018	42	1,504	0,426	-46,589	1058,10
2-Oct-2018	21	1,516	0,432	-46,753	1061,82
15-Oct-2018	41	1,520	0,432	-47,743	1084,31

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEH*i*BA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEH*i*BA, ^d Fraction molaire en DEH*i*BA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEH}i\text{BA}}$ (mol L^{-1})	^d $x_{\text{DEH}i\text{BA}}$	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
15-Oct-2018	40	1,537	0,438	-48,449	1100,34
2-Oct-2018	20	1,539	0,440	-47,811	1085,85
15-Oct-2018	39	1,555	0,445	-49,25	1118,54
2-Oct-2018	19	1,562	0,448	-49,055	1114,11
15-Oct-2018	38	1,572	0,451	-50,288	1142,11
2-Oct-2018	18	1,587	0,457	-50,303	1142,45
15-Oct-2018	37	1,591	0,458	-51,325	1165,66
15-Oct-2018	36	1,609	0,465	-52,036	1181,81
2-Oct-2018	17	1,612	0,466	-51,695	1174,06
15-Oct-2018	35	1,628	0,472	-52,725	1197,46
2-Oct-2018	16	1,637	0,476	-52,991	1203,50
15-Oct-2018	34	1,648	0,479	-54,343	1234,20
2-Oct-2018	15	1,664	0,486	-54,253	1232,16
15-Oct-2018	33	1,668	0,486	-55,602	1262,80
15-Oct-2018	32	1,688	0,494	-56,759	1289,07
15-Oct-2018	31	1,709	0,502	-58,086	1319,21
15-Oct-2018	30	1,731	0,510	-59,312	1347,06
15-Oct-2018	27	1,799	0,536	-62,783	1425,89
15-Oct-2018	26	1,823	0,546	-64,585	1466,81
15-Oct-2018	24	1,872	0,565	-67,704	1537,65
15-Oct-2018	23	1,898	0,576	-69,273	1573,29
15-Oct-2018	22	1,925	0,587	-70,833	1608,71

TABLE B.1 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
15-Oct-2018	21	1,952	0,598	-73,644	1672,56
15-Oct-2018	20	1,980	0,610	-74,794	1698,67
15-Oct-2018	19	2,009	0,622	-76,15	1729,47
15-Oct-2018	18	2,039	0,634	-78,522	1783,34
15-Oct-2018	17	2,069	0,648	-80,314	1824,04
15-Oct-2018	16	2,101	0,661	-82,411	1871,67
15-Oct-2018	15	2,134	0,676	-84,779	1925,45
15-Oct-2018	14	2,167	0,690	-87,052	1977,07
15-Oct-2018	13	2,202	0,706	-89,543	2033,64
15-Oct-2018	12	2,238	0,722	-92,042	2090,40
15-Oct-2018	11	2,275	0,740	-94,67	2150,09
15-Oct-2018	10	2,313	0,757	-96,934	2201,50
15-Oct-2018	3	2,622	0,912	-127,429	2894,09
15-Oct-2018	2	2,673	0,940	-131,826	2993,95
15-Oct-2018	1	2,726	0,969	-142,788	3242,91

TABLE B.2 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHBA, ^d Fraction molaire en DEHBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEHBA}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	^d x_{DEHBA}	^e $Q_{\text{P}} \text{ (mJ)}$	^f $\Delta_{\text{dil}}H \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$
13-Sep-2013	53	0,583	0,1508	9,618	218,44
13-Sep-2013	52	0,588	0,1524	9,756	221,57
13-Sep-2013	51	0,594	0,1540	10,683	242,63
13-Sep-2013	50	0,600	0,1557	10,369	235,49
16-Sep-2013	50	0,600	0,1557	10,209	231,86
13-Sep-2013	49	0,606	0,1574	10,486	238,15
16-Sep-2013	49	0,606	0,1574	10,428	236,83
13-Sep-2013	48	0,612	0,1592	10,849	246,40
16-Sep-2013	48	0,612	0,1592	10,644	241,74
13-Sep-2013	47	0,619	0,1610	10,998	249,78
16-Sep-2013	47	0,619	0,1610	10,869	246,85
13-Sep-2013	46	0,625	0,1628	11,136	252,91
16-Sep-2013	46	0,625	0,1628	10,883	247,17
13-Sep-2013	45	0,632	0,1647	11,359	257,98
16-Sep-2013	45	0,632	0,1647	11,359	257,98
13-Sep-2013	44	0,638	0,1666	11,647	264,52
16-Sep-2013	44	0,638	0,1666	11,551	262,34
13-Sep-2013	43	0,645	0,1686	11,709	265,93
16-Sep-2013	43	0,645	0,1686	11,451	260,07
13-Sep-2013	42	0,652	0,1706	11,943	271,24
16-Sep-2013	42	0,652	0,1706	11,640	264,36
13-Sep-2013	41	0,659	0,1727	12,295	279,24
16-Sep-2013	41	0,659	0,1727	11,905	270,38

TABLE B.2 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHBA, ^d Fraction molaire en DEHBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEH}i\text{BA}}$ (mol L^{-1})	^d $x_{\text{DEH}i\text{BA}}$	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
13-Sep-2013	40	0,667	0,1748	12,444	282,62
16-Sep-2013	40	0,667	0,1748	12,433	282,37
13-Sep-2013	39	0,674	0,1769	12,590	285,94
16-Sep-2013	39	0,674	0,1769	12,550	285,03
13-Sep-2013	38	0,682	0,1792	12,920	293,43
16-Sep-2013	38	0,682	0,1792	12,883	292,59
13-Sep-2013	37	0,690	0,1814	13,132	298,25
16-Sep-2013	37	0,690	0,1814	13,189	299,54
13-Sep-2013	36	0,698	0,1838	13,461	305,72
16-Sep-2013	36	0,698	0,1838	13,483	306,22
13-Sep-2013	35	0,706	0,1862	13,713	311,44
16-Sep-2013	35	0,706	0,1862	13,651	310,03
13-Sep-2013	34	0,714	0,1886	14,031	318,66
16-Sep-2013	34	0,714	0,1886	13,810	313,64
13-Sep-2013	33	0,723	0,1911	14,478	328,82
16-Sep-2013	33	0,723	0,1911	14,498	329,27
16-Sep-2013	32	0,732	0,1937	14,513	329,61
13-Sep-2013	31	0,741	0,1964	14,749	334,97
16-Sep-2013	31	0,741	0,1964	14,814	336,45
13-Sep-2013	30	0,750	0,1991	15,171	344,55
16-Sep-2013	30	0,750	0,1991	15,150	344,08
13-Sep-2013	29	0,759	0,2020	15,965	362,59
16-Sep-2013	29	0,759	0,2020	15,380	349,30

TABLE B.2 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHBA, ^d Fraction molaire en DEHBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEHBA}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	^d x_{DEHBA}	^e $Q_{\text{P}} \text{ (mJ)}$	^f $\Delta_{\text{dil}}H \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$
13-Sep-2013	28	0,769	0,2048	15,872	360,47
16-Sep-2013	28	0,769	0,2048	15,544	353,03
13-Sep-2013	27	0,779	0,2078	16,253	369,13
16-Sep-2013	27	0,779	0,2078	16,126	366,24
13-Sep-2013	26	0,789	0,2109	16,520	375,19
16-Sep-2013	26	0,789	0,2109	16,668	378,55
13-Sep-2013	25	0,800	0,2141	17,017	386,48
16-Sep-2013	25	0,800	0,2141	17,075	387,80
13-Sep-2013	24	0,811	0,2173	17,280	392,45
16-Sep-2013	24	0,811	0,2173	17,159	389,70
13-Sep-2013	23	0,822	0,2207	17,597	399,65
16-Sep-2013	23	0,822	0,2207	17,602	399,77
13-Sep-2013	22	0,833	0,2241	18,163	412,51
16-Sep-2013	22	0,833	0,2241	18,145	412,10
13-Sep-2013	21	0,845	0,2277	18,605	422,55
16-Sep-2013	21	0,845	0,2277	18,638	423,29
13-Sep-2013	20	0,857	0,2314	18,950	430,38
16-Sep-2013	20	0,857	0,2314	19,343	439,31
13-Sep-2013	19	0,870	0,2352	19,469	442,17
16-Sep-2013	19	0,870	0,2352	19,586	444,83
13-Sep-2013	18	0,882	0,2391	20,015	454,57
13-Sep-2013	17	0,896	0,2432	20,373	462,70
16-Sep-2013	17	0,896	0,2432	20,439	464,20

TABLE B.2 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHBA, ^d Fraction molaire en DEHBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEHBA}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	^d x_{DEHBA}	^e $Q_{\text{P}} \text{ (mJ)}$	^f $\Delta_{\text{dil}}H \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$
13-Sep-2013	16	0,909	0,2474	21,020	477,39
16-Sep-2013	16	0,909	0,2474	21,122	479,71
13-Sep-2013	15	0,923	0,2518	21,498	488,25
16-Sep-2013	15	0,923	0,2518	21,660	491,93
13-Sep-2013	14	0,938	0,2563	22,071	501,26
16-Sep-2013	14	0,938	0,2563	21,960	498,74
13-Sep-2013	13	0,952	0,2610	22,722	516,05
16-Sep-2013	13	0,952	0,2610	22,776	517,27
13-Sep-2013	12	0,968	0,2658	23,277	528,65
16-Sep-2013	12	0,968	0,2658	23,130	525,31
13-Sep-2013	11	0,984	0,2709	23,739	539,15
16-Sep-2013	11	0,984	0,2709	23,881	542,37
13-Sep-2013	10	1,000	0,2761	24,409	554,36
16-Sep-2013	10	1,000	0,2761	24,402	554,20
13-Sep-2013	9	1,017	0,2816	25,010	568,01
16-Sep-2013	9	1,017	0,2816	25,164	571,51
13-Sep-2013	8	1,034	0,2872	25,554	580,37
16-Sep-2013	8	1,034	0,2872	25,870	587,54
13-Sep-2013	7	1,053	0,2931	26,499	601,83
16-Sep-2013	7	1,053	0,2931	26,776	608,12
13-Sep-2013	6	1,071	0,2993	27,534	625,34
16-Sep-2013	6	1,071	0,2993	27,224	618,29
13-Sep-2013	5	1,091	0,3057	28,141	639,12

TABLE B.2 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHBA par du *n*-dodécane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHBA, ^d Fraction molaire en DEHBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-dodécane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_{\text{DEH}i\text{BA}}$ (mol L^{-1})	^d $x_{\text{DEH}i\text{BA}}$	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
16-Sep-2013	5	1,091	0,3057	27,881	633,22
16-Sep-2013	4	1,111	0,3123	29,115	661,24
16-Sep-2013	3	1,132	0,3193	30,156	684,88
16-Sep-2013	2	1,154	0,3266	31,128	706,96
16-Sep-2013	1	1,176	0,3343	32,303	733,65

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
15-Nov-2018	100	0,568	0,0948	8,439	123,61
15-Nov-2018	99	0,572	0,0955	8,039	117,76
15-Nov-2018	98	0,575	0,0962	8,371	122,62
15-Nov-2018	97	0,579	0,0970	8,334	122,08
15-Nov-2018	96	0,583	0,0977	8,379	122,74
18-Nov-2018	100	0,584	0,0984	8,799	128,89
15-Nov-2018	95	0,587	0,0985	8,579	125,67
18-Nov-2018	99	0,588	0,0991	8,561	125,40
15-Nov-2018	94	0,591	0,0992	8,437	123,59
18-Nov-2018	98	0,592	0,0999	8,917	130,62
15-Nov-2018	93	0,595	0,1000	8,742	128,05
18-Nov-2018	97	0,596	0,1007	8,906	130,45
15-Nov-2018	92	0,599	0,1008	8,495	124,43
18-Nov-2018	96	0,601	0,1015	8,992	131,71
15-Nov-2018	91	0,603	0,1016	8,930	130,81
18-Nov-2018	95	0,605	0,1023	9,114	133,50
15-Nov-2018	90	0,607	0,1024	8,622	126,29
18-Nov-2018	94	0,609	0,1031	8,896	130,31
15-Nov-2018	89	0,611	0,1032	9,174	134,38
18-Nov-2018	93	0,613	0,1040	9,520	139,45
15-Nov-2018	88	0,616	0,1040	8,717	127,69
18-Nov-2018	92	0,618	0,1048	9,096	133,24
15-Nov-2018	87	0,620	0,1049	9,220	135,05

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
18-Nov-2018	91	0,622	0,1057	9,635	141,13
15-Nov-2018	86	0,624	0,1058	8,988	131,66
18-Nov-2018	90	0,627	0,1066	9,272	135,82
15-Nov-2018	85	0,629	0,1066	9,388	137,52
18-Nov-2018	89	0,631	0,1075	9,772	143,14
15-Nov-2018	84	0,633	0,1075	9,029	132,26
18-Nov-2018	88	0,636	0,1084	9,384	137,46
15-Nov-2018	83	0,638	0,1084	9,458	138,54
18-Nov-2018	87	0,641	0,1093	9,968	146,01
15-Nov-2018	82	0,643	0,1094	9,290	136,08
18-Nov-2018	86	0,645	0,1103	9,513	139,35
15-Nov-2018	81	0,648	0,1103	9,715	142,31
18-Nov-2018	85	0,650	0,1113	10,146	148,62
15-Nov-2018	80	0,652	0,1113	9,533	139,64
15-Nov-2018	79	0,657	0,1122	9,590	140,47
18-Nov-2018	84	0,655	0,1122	9,839	144,12
15-Nov-2018	78	0,662	0,1132	9,956	145,84
18-Nov-2018	83	0,660	0,1132	10,226	149,79
15-Nov-2018	77	0,667	0,1142	9,746	142,76
18-Nov-2018	82	0,665	0,1143	10,080	147,65
15-Nov-2018	76	0,672	0,1153	10,052	147,24
18-Nov-2018	81	0,670	0,1153	10,348	151,58
15-Nov-2018	75	0,678	0,1163	9,991	146,35

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
18-Nov-2018	80	0,676	0,1163	10,389	152,18
15-Nov-2018	74	0,683	0,1174	10,452	153,10
18-Nov-2018	79	0,681	0,1174	10,569	154,81
15-Nov-2018	73	0,688	0,1184	10,348	151,58
18-Nov-2018	78	0,686	0,1185	10,731	157,19
15-Nov-2018	72	0,694	0,1195	10,485	153,58
18-Nov-2018	77	0,692	0,1196	10,695	156,66
15-Nov-2018	71	0,699	0,1207	10,268	150,41
18-Nov-2018	76	0,697	0,1208	10,850	158,93
15-Nov-2018	70	0,705	0,1218	10,813	158,39
18-Nov-2018	75	0,703	0,1219	10,698	156,70
15-Nov-2018	69	0,711	0,1230	10,499	153,79
18-Nov-2018	74	0,709	0,1231	11,206	164,15
15-Nov-2018	68	0,716	0,1242	10,904	159,72
18-Nov-2018	73	0,715	0,1243	10,982	160,86
15-Nov-2018	67	0,722	0,1254	10,655	156,07
18-Nov-2018	72	0,721	0,1255	11,432	167,46
15-Nov-2018	66	0,728	0,1266	11,184	163,82
18-Nov-2018	71	0,727	0,1268	11,190	163,91
15-Nov-2018	65	0,734	0,1279	10,906	159,75
18-Nov-2018	70	0,733	0,1280	11,718	171,65
15-Nov-2018	64	0,741	0,1292	11,341	166,12
18-Nov-2018	69	0,739	0,1293	11,343	166,15

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
15-Nov-2018	63	0,747	0,1305	11,295	165,45
18-Nov-2018	68	0,746	0,1307	11,847	173,53
15-Nov-2018	62	0,753	0,1318	11,495	168,38
18-Nov-2018	67	0,752	0,1320	11,714	171,59
15-Nov-2018	61	0,760	0,1332	11,450	167,72
18-Nov-2018	66	0,759	0,1334	12,200	178,71
15-Nov-2018	60	0,766	0,1346	11,603	169,96
18-Nov-2018	65	0,765	0,1348	11,893	174,21
15-Nov-2018	59	0,773	0,1360	11,778	172,52
18-Nov-2018	64	0,772	0,1363	12,290	180,02
15-Nov-2018	58	0,780	0,1375	11,841	173,45
18-Nov-2018	63	0,779	0,1377	12,290	180,02
15-Nov-2018	57	0,787	0,1390	12,150	177,97
18-Nov-2018	62	0,786	0,1393	12,281	179,89
15-Nov-2018	56	0,794	0,1405	11,953	175,09
18-Nov-2018	61	0,793	0,1408	12,481	182,82
15-Nov-2018	55	0,801	0,1420	12,303	180,21
18-Nov-2018	60	0,801	0,1424	12,632	185,03
15-Nov-2018	54	0,809	0,1436	12,130	177,68
18-Nov-2018	59	0,808	0,1440	12,818	187,76
15-Nov-2018	53	0,816	0,1452	12,754	186,82
18-Nov-2018	58	0,816	0,1456	12,914	189,16
15-Nov-2018	52	0,824	0,1469	12,414	181,84

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
18-Nov-2018	57	0,824	0,1473	13,079	191,58
15-Nov-2018	51	0,832	0,1486	13,012	190,60
18-Nov-2018	56	0,831	0,1490	13,098	191,86
15-Nov-2018	50	0,840	0,1503	12,707	186,13
18-Nov-2018	55	0,840	0,1508	13,654	200,00
15-Nov-2018	49	0,848	0,1521	13,204	193,41
18-Nov-2018	54	0,848	0,1526	13,289	194,66
15-Nov-2018	48	0,856	0,1540	12,914	189,16
18-Nov-2018	53	0,856	0,1545	13,853	202,92
15-Nov-2018	47	0,865	0,1558	13,482	197,48
18-Nov-2018	52	0,865	0,1564	13,632	199,68
15-Nov-2018	46	0,873	0,1577	13,395	196,21
18-Nov-2018	51	0,873	0,1583	14,536	212,92
15-Nov-2018	45	0,882	0,1597	13,922	203,93
18-Nov-2018	50	0,882	0,1603	14,005	205,14
15-Nov-2018	44	0,891	0,1617	13,801	202,16
18-Nov-2018	49	0,891	0,1623	14,743	215,96
15-Nov-2018	43	0,900	0,1638	14,110	206,68
18-Nov-2018	48	0,901	0,1644	14,511	212,56
15-Nov-2018	42	0,910	0,1659	14,440	211,52
18-Nov-2018	47	0,910	0,1666	14,931	218,71
15-Nov-2018	41	0,919	0,1681	14,241	208,60
18-Nov-2018	46	0,920	0,1688	14,423	211,27

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L ⁻¹)	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol ⁻¹)
15-Nov-2018	40	0,929	0,1703	14,609	213,99
18-Nov-2018	45	0,930	0,1711	15,369	225,12
15-Nov-2018	39	0,939	0,1726	14,657	214,70
18-Nov-2018	44	0,940	0,1734	15,084	220,95
15-Nov-2018	38	0,949	0,1749	15,039	220,29
18-Nov-2018	43	0,950	0,1758	15,511	227,20
15-Nov-2018	37	0,959	0,1773	14,860	217,67
18-Nov-2018	42	0,961	0,1783	15,672	229,56
15-Nov-2018	36	0,970	0,1798	15,452	226,34
18-Nov-2018	41	0,971	0,1808	15,814	231,64
15-Nov-2018	35	0,981	0,1824	15,261	223,54
18-Nov-2018	40	0,983	0,1834	16,326	239,14
15-Nov-2018	34	0,992	0,1850	15,769	230,98
18-Nov-2018	39	0,994	0,1861	16,213	237,49
15-Nov-2018	33	1,003	0,1877	15,479	226,74
18-Nov-2018	38	1,005	0,1888	16,839	246,66
15-Nov-2018	32	1,015	0,1905	16,312	238,94
18-Nov-2018	37	1,017	0,1917	16,310	238,91
15-Nov-2018	31	1,027	0,1934	15,940	233,49
18-Nov-2018	36	1,029	0,1946	17,251	252,69
15-Nov-2018	30	1,039	0,1963	16,503	241,74
18-Nov-2018	35	1,042	0,1976	16,772	245,68
15-Nov-2018	29	1,051	0,1994	16,457	241,06

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
18-Nov-2018	34	1,054	0,2007	17,572	257,39
15-Nov-2018	28	1,064	0,2025	16,881	247,27
18-Nov-2018	33	1,067	0,2040	17,468	255,87
15-Nov-2018	27	1,077	0,2058	16,844	246,73
18-Nov-2018	32	1,081	0,2073	18,031	264,12
15-Nov-2018	26	1,091	0,2091	17,339	253,98
18-Nov-2018	31	1,094	0,2107	17,729	259,69
15-Nov-2018	25	1,104	0,2126	17,425	255,24
18-Nov-2018	30	1,108	0,2143	18,770	274,94
15-Nov-2018	24	1,119	0,2162	17,624	258,16
18-Nov-2018	29	1,123	0,2179	18,455	270,33
15-Nov-2018	23	1,133	0,2199	17,874	261,82
18-Nov-2018	28	1,137	0,2217	19,250	281,97
15-Nov-2018	22	1,148	0,2237	17,947	262,89
18-Nov-2018	27	1,153	0,2257	18,991	278,18
15-Nov-2018	21	1,163	0,2277	18,499	270,97
18-Nov-2018	26	1,168	0,2297	19,802	290,06
15-Nov-2018	20	1,179	0,2318	18,262	267,50
18-Nov-2018	25	1,184	0,2339	19,473	285,24
15-Nov-2018	19	1,195	0,2360	19,039	278,88
18-Nov-2018	24	1,201	0,2383	20,013	293,15
15-Nov-2018	18	1,211	0,2405	18,620	272,75
18-Nov-2018	23	1,218	0,2429	20,383	298,57

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
15-Nov-2018	17	1,228	0,2450	19,489	285,47
18-Nov-2018	22	1,235	0,2476	20,509	300,42
15-Nov-2018	16	1,246	0,2498	18,927	277,24
18-Nov-2018	21	1,253	0,2525	21,157	309,91
15-Nov-2018	15	1,264	0,2548	20,035	293,47
18-Nov-2018	20	1,271	0,2576	20,869	305,69
15-Nov-2018	14	1,282	0,2599	19,553	286,41
18-Nov-2018	19	1,290	0,2629	20,920	306,44
15-Nov-2018	13	1,301	0,2653	20,284	297,12
15-Nov-2018	12	1,321	0,2709	20,193	295,79
15-Nov-2018	11	1,341	0,2767	20,913	306,33
15-Nov-2018	10	1,362	0,2828	20,734	303,71
18-Nov-2018	15	1,372	0,2866	21,753	318,64
15-Nov-2018	9	1,383	0,2892	21,817	319,58
18-Nov-2018	14	1,394	0,2932	20,376	298,47
15-Nov-2018	8	1,406	0,2959	22,394	328,03
18-Nov-2018	13	1,417	0,3001	22,963	336,36
15-Nov-2018	7	1,429	0,3028	22,321	326,96
18-Nov-2018	12	1,440	0,3074	21,648	317,10
15-Nov-2018	6	1,452	0,3102	22,238	325,74
18-Nov-2018	11	1,465	0,3150	22,914	335,64
15-Nov-2018	5	1,477	0,3178	22,507	329,68
18-Nov-2018	10	1,490	0,3230	24,035	352,06

TABLE B.3 – Données brutes obtenues lors de la dilution du DEHiBA par du *n*-heptane et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en DEHiBA, ^d Fraction molaire en DEHiBA, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de *n*-heptane ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 10 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{DEHiBA} (mol L^{-1})	^d x_{DEHiBA}	^e Q_{P} (mJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
15-Nov-2018	4	1,502	0,3259	23,646	346,37
15-Nov-2018	3	1,528	0,3344	23,688	346,98
18-Nov-2018	8	1,543	0,3403	23,666	346,66
15-Nov-2018	2	1,555	0,3433	24,359	356,81
18-Nov-2018	7	1,571	0,3496	24,161	353,91
18-Nov-2018	6	1,600	0,3595	24,952	365,50
18-Nov-2018	5	1,630	0,3699	24,396	357,35
18-Nov-2018	4	1,662	0,3810	25,519	373,80
18-Nov-2018	3	1,694	0,3927	24,494	358,79
18-Nov-2018	2	1,728	0,4053	25,789	377,76

TABLE B.4 – Données brutes obtenues lors de la dilution du nitrate d'uranyle initialement concentré à 0,07 mol L^{-1} dans du nitrate de lithium par du nitrate de lithium 2,99 mol L^{-1} et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en nitrate d'uranyle, ^d Fraction molaire en nitrate d'uranyle, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : 500 μL d'une solution de nitrate de lithium 2,99 mol L^{-1} ; volume de solution initial : 500 μL ; volume injecté à chaque ajout : 15 μL ; vitesse d'agitation : 120 tours min^{-1} ; vitesse d'injection : 1 $\mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_{U} (mol L^{-1})	^d x_{U}	^e Q_{P} (μJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
18-Sep-2013	17	4,8162E-02	9,9182E-04	-254,153	-0,3193
19-Sep-2013	17	4,8162E-02	9,9182E-04	-40,925	-0,0514
18-Sep-2013	16	4,9077E-02	1,0124E-03	-111,043	-0,1395
19-Sep-2013	16	4,9077E-02	1,0124E-03	-235,305	-0,2956
18-Sep-2013	15	5,0028E-02	1,0340E-03	-163,2	-0,2050

TABLE B.4 – Données brutes obtenues lors de la dilution du nitrate d'uranyle initialement concentré à $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ dans du nitrate de lithium par du nitrate de lithium $2,99 \text{ mol L}^{-1}$ et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en nitrate d'uranyle, ^d Fraction molaire en nitrate d'uranyle, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : $500 \mu\text{L}$ d'une solution de nitrate de lithium $2,99 \text{ mol L}^{-1}$; volume de solution initial : $500 \mu\text{L}$; volume injecté à chaque ajout : $15 \mu\text{L}$; vitesse d'agitation : $120 \text{ tours min}^{-1}$; vitesse d'injection : $1 \mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c $C_U \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	^d x_U	^e $Q_P \text{ (}\mu\text{J)}$	^f $\Delta_{\text{dil}}H \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$
19-Sep-2013	15	5,0028E-02	1,0340E-03	-250,997	-0,3153
18-Sep-2013	14	5,1016E-02	1,0564E-03	-282,057	-0,3544
19-Sep-2013	14	5,1016E-02	1,0564E-03	-164,853	-0,2071
18-Sep-2013	13	5,2044E-02	1,0798E-03	-138,639	-0,1742
19-Sep-2013	13	5,2044E-02	1,0798E-03	-376,033	-0,4724
18-Sep-2013	12	5,3115E-02	1,1043E-03	-294,301	-0,3697
19-Sep-2013	12	5,3115E-02	1,1043E-03	-367,609	-0,4618
18-Sep-2013	11	5,4230E-02	1,1300E-03	-241,374	-0,3032
19-Sep-2013	11	5,4230E-02	1,1300E-03	-454,038	-0,5704
18-Sep-2013	10	5,5393E-02	1,1568E-03	-357,938	-0,4497
19-Sep-2013	10	5,5393E-02	1,1568E-03	-442,481	-0,5559
18-Sep-2013	9	5,6607E-02	1,1850E-03	-341,579	-0,4291
19-Sep-2013	9	5,6607E-02	1,1850E-03	-528,326	-0,6637
18-Sep-2013	8	5,7876E-02	1,2146E-03	-461,961	-0,5804
19-Sep-2013	8	5,7876E-02	1,2146E-03	-576,455	-0,7242
18-Sep-2013	7	5,9203E-02	1,2457E-03	-427,419	-0,5370
19-Sep-2013	7	5,9203E-02	1,2457E-03	-584,797	-0,7347
18-Sep-2013	6	6,0592E-02	1,2784E-03	-513,06	-0,6446
19-Sep-2013	6	6,0592E-02	1,2784E-03	-615,888	-0,7737
18-Sep-2013	5	6,2048E-02	1,3129E-03	-689,647	-0,8664
19-Sep-2013	5	6,2048E-02	1,3129E-03	-731,591	-0,9191
18-Sep-2013	4	6,3576E-02	1,3493E-03	-465,71	-0,5851

TABLE B.4 – Données brutes obtenues lors de la dilution du nitrate d'uranyle initialement concentré à $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ dans du nitrate de lithium par du nitrate de lithium $2,99 \text{ mol L}^{-1}$ et enthalpie de dilution calculée ^a Date de l'essai, ^b Numéro de l'ajout, ^c Concentration en nitrate d'uranyle, ^d Fraction molaire en nitrate d'uranyle, ^e Chaleur dégagée et ^f Enthalpie de dilution. Conditions expérimentales : référence : $500 \mu\text{L}$ d'une solution de nitrate de lithium $2,99 \text{ mol L}^{-1}$; volume de solution initial : $500 \mu\text{L}$; volume injecté à chaque ajout : $15 \mu\text{L}$; vitesse d'agitation : $120 \text{ tours min}^{-1}$; vitesse d'injection : $1 \mu\text{L s}^{-1}$; temps d'équilibrage entre chaque ajout : 30 min

^a Date	^b n° ajout	^c C_U (mol L^{-1})	^d x_U	^e Q_P (μJ)	^f $\Delta_{\text{dil}}H$ (J mol^{-1})
19-Sep-2013	4	6,3576E-02	1,3493E-03	-838,383	-1,0533
18-Sep-2013	3	6,5180E-02	1,3877E-03	-402,876	-0,5061
19-Sep-2013	3	6,5180E-02	1,3877E-03	-874,48	-1,0986
18-Sep-2013	2	6,6868E-02	1,4284E-03	-503,253	-0,6322
19-Sep-2013	2	6,6868E-02	1,4284E-03	-794,115	-0,9977
18-Sep-2013	1	6,8645E-02	1,4716E-03	-64,177	-0,0806
19-Sep-2013	1	6,8645E-02	1,4716E-03	-1742	-2,1885

Bibliographie

- [1] Denis S. ABRAMS et John M. PRAUSNITZ. « Statistical thermodynamics of liquid mixtures : A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems ». en. In : *AIChE Journal* 21.1 (jan. 1975), p. 116-128. ISSN : 0001-1541, 1547-5905. DOI : doi.org/10.1002/aic.690210115.
- [2] Eléonor ACHER et al. « Inner to outer-sphere coordination of plutonium(IV) with N,N-dialkyl amide : influence of nitric acid ». en. In : *Dalton Transactions* 46.12 (2017), p. 3812-3815. ISSN : 1477-9226, 1477-9234. DOI : doi.org/10.1039/C7DT00031F.
- [3] Eléonor ACHER et al. « Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations ». en. In : *Inorganic Chemistry* 55.11 (juin 2016), p. 5558-5569. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00592.
- [4] Hans C. ANDERSEN. « Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 72.4 (fév. 1980), p. 2384-2393. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : doi.org/10.1063/1.439486.
- [5] Johan AQVIST. « Ion-water interaction potentials derived from free energy perturbation simulations ». en. In : *J. Phys. Chem.* 94.21 (oct. 1990), p. 8021-8024. DOI : doi.org/10.1021/j100384a009.

- [6] H. J. C. BERENDSEN et al. « Molecular dynamics with coupling to an external bath ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 81.8 (oct. 1984), p. 3684-3690. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : doi.org/10.1063/1.448118.
- [7] Clémence BERGER et al. « Coordination Structures of Uranium(VI) and Plutonium(IV) in Organic Solutions with Amide Derivatives ». en. In : *Inorganic Chemistry* 59.3 (fév. 2020), p. 1823-1834. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03024.
- [8] J. BISSON et al. « PAREX, A Numerical Code in the Service of La Hague Plant Operations ». en. In : *Procedia Chemistry* 21 (2016), p. 117-124. ISSN : 18766196. DOI : doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.017.
- [9] P. BOTHOREL, C. SUCH et C. CLEMENT. « Étude des corrélations d'orientation moléculaire par diffusion rayleigh dépolarisée dans les liquides purs et les solutions ». In : *J. Chim. Phys.* 69 (1972), p. 1453-1461. DOI : [10.1051/jcp/1972691453](https://doi.org/10.1051/jcp/1972691453).
- [10] Lars-Erik BRIGGNER et I. WADSÖ. « Test and calibration processes for microcalorimeters, with special reference to heat conduction instruments used with aqueous systems ». en. In : *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 22.2 (sept. 1991), p. 101-118. DOI : [doi.org/10.1016/0165-022x\(91\)90023-p](https://doi.org/10.1016/0165-022x(91)90023-p).
- [11] Jordi BRUNO et R. C. EWING. « Spent Nuclear Fuel ». en. In : *Elements* 2.6 (déc. 2006), p. 343-349. ISSN : 1811-5209, 1811-5217. DOI : doi.org/10.2113/gselements.2.6.343.
- [12] James W. CADWELL et Peter A. KOLLMAN. « Structure and Properties of Neat Liquids Using Nonadditive Molecular Dynamics : Water, Methanol, and N-Methylacetamide ». en. In : *Journal of Physical Chemistry* 99.16 (avr. 1995), p. 6208-6219. DOI : doi.org/10.1021/j100016a067.
- [13] V. CALANDRINI et al. « NMoldyn-Interfacing Spectroscopic Experiments, Molecular Dynamics Simulations and Models for Time Correlation Functions. » en. In : *Collect. SFN* 12 (2011), p. 201-232. DOI : doi.org/10.1051/sfn/201112010.
- [14] V. CALANDRINI et al. « tidynamics : A tiny package to compute the dynamics of stochastic and molecular simulations. » en. In : *Journal of Open Source Software* 3.28 (2018). DOI : doi.org/10.21105/joss.00877.

- [15] D. A. CASE et al. In : *AMBER 14* University of California, San Francisco (2014), <http://ambermd.org/>.
- [16] M.-C. CHARBONNEL et al. « Complexation of Ln(III) and Am(III) with the Hydrosoluble TEDGA : Speciation and Thermodynamics Studies ». en. In : *Procedia Chemistry* 7 (2012), p. 20-26. ISSN : 18766196. DOI : doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.005.
- [17] Marie-Christine CHARBONNEL et al. « Importance of thermochemistry in the development of actinides extraction processes ». In : *ISMEC*. Dijon, France, 2017.
- [18] Yushu CHEN et al. « Stability of reverse micelles in rare-earth separation : a chemical model based on a molecular approach ». en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.10 (2017), p. 7094-7100. ISSN : 1463-9076, 1463-9084. DOI : doi.org/10.1039/C6CP07843E.
- [19] N. CONDAMINES et C. MUSIKAS. « The extraction by N,N-dialkylamides. II. Extraction of actinide cations ». en. In : *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10.1 (fév. 1992), p. 69-100. ISSN : 0736-6299, 1532-2262. DOI : doi.org/10.1080/07366299208918093.
- [20] Tom DARDEN, Darrin YORK et Lee PEDERSEN. « Particle mesh Ewald : An $N \log N$ method for Ewald sums in large systems ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 98.12 (juin 1993), p. 10089-10092. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : doi.org/10.1063/1.464397.
- [21] Arya DAS et Sk. Musharaf ALI. « Molecular Dynamics Simulation Studies on Structure, Dynamics, and Thermodynamics of Uranyl Nitrate Solution at Various Acid Concentrations ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 123.21 (mai 2019), p. 4571-4586. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b01498.
- [22] Phuong V. DAU et al. « Thermodynamic, Structural, and Computational Investigation on the Complexation between UO_2^{2+} and Amine-Functionalized Diacetamide Ligands in Aqueous Solution ». en. In : *Inorganic Chemistry* 57.4 (fév. 2018), p. 2122-2131. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02971.
- [23] Petr DISTLER et al. « Thermodynamic parameters of Am(III), Cm(III) and Eu(III) extraction by CyMe4-BTPhen in cyclohexanone from HNO_3 solutions ». en. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 141 (fév. 2020), p. 105955. ISSN : 00219614. DOI : doi.org/10.1016/j.jct.2019.105955.

- [24] Sandrine DOURDAIN et al. « Liquid-Liquid Extraction of Acids by a Malonamide : II-Anion Specific Effects in the Aggregate-Enhanced Extraction Isotherms ». en. In : *Solvent Extraction and Ion Exchange* 32.6 (juill. 2014), p. 620-636. DOI : doi.org/10.1080/07366299.2014.924311.
- [25] Jean-François DUFRÊCHE et Thomas ZEMB. « Effect of long-range interactions on ion equilibria in liquid-liquid extraction ». en. In : *Chemical Physics Letters* 622 (déc. 2015), p. 45-49. DOI : doi.org/10.1016/j.cplett.2014.11.028.
- [26] Magali DUVAIL et al. « UO_2^{2+} structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales : a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach ». en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.15 (2019), p. 7894-7906. ISSN : 1463-9076, 1463-9084. DOI : doi.org/10.1039/C8CP07230B.
- [27] Magali DUVAIL et al. « The role of curvature effects in liquid-liquid extraction : assessing organic phase mesoscopic properties from MD simulations ». en. In : *Soft Matter* 13 (juill. 2017), p. 5518-5526. DOI : doi.org/10.1039/C7SM00733G.
- [28] Ross J. ELLIS et al. « Complexation-Induced Supramolecular Assembly Drives Metal-Ion Extraction ». en. In : *Chem. - Eur. J.* 20 (août 2014), p. 12796-12807. DOI : doi.org/10.1002/chem.201403859.
- [29] Rodney C. EWING. « Long-term storage of spent nuclear fuel ». en. In : *Nature Materials* 14.3 (mars 2015), p. 252-257. ISSN : 1476-1122, 1476-4660. DOI : doi.org/10.1038/nmat4226.
- [30] David V. FENBY et Robert Lane SCOTT. « Heats of mixing of nonelectrolyte solutions. IV. Mixtures of fluorinated benzenes ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry* 71.12 (nov. 1967), p. 4103-4110. ISSN : 0022-3654, 1541-5740. DOI : doi.org/10.1021/j100871a058.
- [31] G. FERRU et al. « Influence of Extracted Solute on the Organization of a Monoamide Organic Solution ». en. In : *Procedia Chemistry* 7 (2012), p. 27-32. ISSN : 18766196. DOI : doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.006.
- [32] Aage FREDENSLUND et al. « Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients ». en.

- In : *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 16.4 (oct. 1977), p. 450-462. ISSN : 0196-4305, 1541-5716. DOI : doi.org/10.1021/i260064a004.
- [33] P.J GIERSZEWSKI, R.C PRASAD et D.W KIRK. « Properties of LiOH and LiNO₃ aqueous solutions : Additional results ». en. In : *Fusion Engineering and Design* 15.3 (1991), p. 279-283. DOI : [doi.org/10.1016/0920-3796\(92\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0920-3796(92)90046-7).
- [34] P.J. GIERSZEWSKI, P.A. FINN et D.W. KIRK. « Properties of LiOH and LiNO₃ aqueous solutions ». en. In : *Fusion Engineering and Design* 13.1 (août 1990), p. 59-71. DOI : [doi.org/10.1016/0920-3796\(90\)90033-3](https://doi.org/10.1016/0920-3796(90)90033-3).
- [35] J A GONZALEZ et J C COBOS. « Thermodynamics of liquid mixtures containing a very strongly polar compound Part 6. DISQUAC characterization of N,N-dialkylamides ». en. In : *Fluid Phase Equilibria* 224 (2004), p. 169-183. DOI : doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.007.
- [36] Juan Antonio GONZALEZ et Carlos CASANOVA. « Calorimetric and phase equilibrium data for linear carbonates + hydrocarbons or + CCl₄ mixtures. Comparison with disquac predictions ». en. In : *Thermochimica Acta* 217 (1993), p. 57-69. DOI : [doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)85097-S](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)85097-S).
- [37] Simon GOURDIN-BERTIN et al. « Microemulsion as Model to Predict Free Energy of Transfer of Electrolyte in Solvent Extraction ». en. In : *Solvent Extraction and Ion Exchange* (août 2021), p. 1-36. DOI : doi.org/10.1080/07366299.2021.1953259.
- [38] R. J. GOWERS et al. « MDAAnalysis : A Python package for the rapid analysis of molecular dynamics simulations. » en. In : *Proceedings of the 15th Python in Science Conference*. Sous la dir. de S. BENTHALL et S. ROSTRUP. 2016, p. 98-105. DOI : doi.org/10.25080/Majora-629e541a-00e.
- [39] Michael GRADZIELSKI et al. « Using Microemulsions : Formulation Based on Knowledge of Their Mesostructure ». en. In : *Chem. Rev.* 121.10 (mai 2021), p. 5671-5740. DOI : doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00812.
- [40] F. GRAUER et A. S. KERTES. « Heats of mixing of tri-n-dodecylamine with n-octane, benzene, or chlorobenzene ». en. In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 18.4 (oct. 1973), p. 405-407. ISSN : 0021-9568, 1520-5134. DOI : doi.org/10.1021/je60059a032.

- [41] Alan GROSSFIELD, Pengyu REN et Jay W. PONDER. « Ion Solvation Thermodynamics from Simulation with a Polarizable Force Field ». en. In : *Journal of the American Chemical Society* 125.50 (déc. 2003), p. 15671-15682. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : doi.org/10.1021/ja037005r.
- [42] Philippe GUILBAUD et Thomas ZEMB. « Solute-induced microstructural transition from weak aggregates towards a curved film of surface-active extractants ». en. In : *Chemphyschem* 13.3 (fév. 2012), p. 687-691. DOI : doi.org/10.1002/cphc.201100721.
- [43] K. K. GUPTA et al. « N,N-Dihexyl Hexanamide : A Promising Extractant for Nuclear Fuel Reprocessing ». en. In : *Separation Science and Technology* 35.10 (jan. 2000), p. 1603-1617. ISSN : 0149-6395, 1520-5754. DOI : doi.org/10.1081/SS-100100243.
- [44] Christoph HENNIG et al. « EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato Complexes in Aqueous Solution ». en. In : *Inorganic Chemistry* 46.15 (juill. 2007), p. 5882-5892. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/ic0619759.
- [45] David S. HEWINGS, Timothy P.C. ROONEY et Stuart J. CONWAY. « Chapter 22 - Emerging Epigenetic Therapies—Bromodomain Ligands ». en. In : *Epigenetic Cancer Therapy* (juill. 2015), p. 495-524. DOI : doi.org/10.1016/B978-0-12-800206-3.00022-7.
- [46] William HUMPHREY, Andrew DALKE et Klaus SCHULTEN. « VMD : Visual molecular dynamics ». en. In : *Journal of Molecular Graphics* 14.1 (fév. 1996), p. 33-38. ISSN : 02637855. DOI : [doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [47] J. JIANG et al. « Solution Chemistry of Uranyl Ion with Iminodiacetate and Oxydiacetate : A Combined NMR/EXAFS and Potentiometry/Calorimetry Study ». en. In : *Inorganic Chemistry* 42.4 (fév. 2003), p. 1233-1240. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/ic020460o.
- [48] Terry KENAKIN. « Pharmacological Target Engagement and Validation ». en. In : *Reference Module in Biomedical Sciences* (mars 2021). DOI : doi.org/10.1016/B978-0-12-820472-6.00029-3.
- [49] A S KERTES et L TSIMERING. « Thermodynamics of solvent extraction processes : Heat capacities, heats of mixing and solution of organophosphorus extractants in dodecane ». en.

- In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 39.4 (1977), p. 649-651. DOI : [doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80581-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80581-2).
- [50] Xiang-He KONG et al. « Coordination behavior of uranyl with PDAM derivatives in solution : Combined study with ESI-MS and DFT ». en. In : *Journal of Molecular Liquids* 300 (fév. 2020), p. 112287. ISSN : 01677322. DOI : doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112287.
- [51] David G. LAMBRIGHT. « Membrane Recruitment of Signaling Domains ». en. In : *Comprehensive Biophysics* 5 (mai 2012), p. 223-244. DOI : doi.org/10.1016/B978-0-12-374920-8.00519-1.
- [52] Taylor P. LIGHT, Christopher KING et Kalina HRISTOVA. « Methods | Ligand Binding to Receptor Tyrosine Kinases : Thermodynamic Cycles and Experimental Approaches ». en. In : *Encyclopedia of Biological Chemistry III (Third Edition)* 3 (août 2021), p. 766-779. DOI : doi.org/10.1016/B978-0-12-819460-7.00078-5.
- [53] Christian LUCKS et al. « Aqueous Uranium(VI) Complexes with Acetic and Succinic Acid : Speciation and Structure Revisited ». en. In : *Inorganic Chemistry* 51.22 (nov. 2012), p. 12288-12300. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/ic301565p.
- [54] Edward J. MAGINN et al. « Best Practices for Computing Transport Properties 1. Self-Diffusivity and Viscosity from Equilibrium Molecular Dynamics [Article v1.0] ». en. In : *Living Journal of Computational Molecular Science* 1.1 (2019). ISSN : 25756524. DOI : doi.org/10.33011/livecoms.1.1.6324.
- [55] Rikard MALMBECK et al. « Homogenous recycling of transuranium elements from irradiated fast reactor fuel by the EURO-GANEX solvent extraction process ». en. In : *Radiochimica Acta* 107.9-11 (sept. 2019), p. 917-929. ISSN : 2193-3405, 0033-8230. DOI : doi.org/10.1515/ract-2018-3089.
- [56] Yizhak MARCUS. *Ions in Solution and their Solvation*. Wiley, juin 2015, p. 311. ISBN : 978-11-188-9233-6. DOI : doi.org/10.1002/9781118892336.
- [57] Yizhak MARCUS. *Ions in Water and Biophysical Implications*. en. Dordrecht : Springer Netherlands, 2012. ISBN : 978-94-007-4646-6. DOI : doi.org/10.1007/978-94-007-4647-3. URL : <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-4647-3>.

- [58] Yizhak MARCUS et Zdenek KOLARIK. « Thermodynamics of liquid-liquid distribution reactions. I. Dioxouranium(VI) nitrate-water-tributyl phosphate-n-dodecane system ». en. In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 18.2 (avr. 1973), p. 155-163. ISSN : 0021-9568, 1520-5134. DOI : doi.org/10.1021/je60057a019.
- [59] Cécile MARIE et al. « Complexation of Lanthanides(III), Americium(III), and Uranium(VI) with Bitopic N,O Ligands : an Experimental and Theoretical Study ». en. In : *Inorganic Chemistry* 50.14 (juill. 2011), p. 6557-6566. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/ic200271e.
- [60] L. MARTÍNEZ et al. « PACKMOL : A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations ». en. In : *Journal of Computational Chemistry* 30.13 (oct. 2009), p. 2157-2164. ISSN : 01928651, 1096987X. DOI : doi.org/10.1002/jcc.21224.
- [61] Kevin MCCANN et al. « Hexavalent Actinide Extraction Using N,N-Dialkyl Amides ». en. In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.22 (juin 2017), p. 6515-6519. ISSN : 0888-5885, 1520-5045. DOI : doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01181.
- [62] Elaine C. MENG et Peter A. KOLLMAN. « Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water around Simple Organic Solutes ». en. In : *Journal of Physical Chemistry* 100.27 (juill. 1996), p. 11460-11470. DOI : doi.org/10.1021/jp9536209.
- [63] N. MICHAUD-AGRAWAL et al. « MDAnalysis : A Toolkit for the Analysis of Molecular Dynamics Simulations. » en. In : *J. Comput. Chem.* 32 (2011). DOI : doi.org/10.1002/jcc.21787.
- [64] Babak MINOFAR et al. « Propensity for the Air/Water Interface and Ion Pairing in Magnesium Acetate vs Magnesium Nitrate Solutions : Molecular Dynamics Simulations and Surface Tension Measurements ». en. In : *J. Phys. Chem. B* 110.32 (juill. 2006), p. 15939-15944. DOI : doi.org/10.1021/jp060627p.
- [65] Pauline MOEYAERT et al. « Modeling and Speciation Study of Uranium(VI) and Technetium(VII) Coextraction with DEHiBA ». en. In : *Inorganic Chemistry* 55.13 (juill. 2016), p. 6511-6519. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00595.

- [66] Junju MU et al. « A Novel Microemulsion Phase Transition : Toward the Elucidation of Third-Phase Formation in Spent Nuclear Fuel Reprocessing ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 122.4 (fév. 2018), p. 1439-1452. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b08515.
- [67] A. P. PAIVA et P. MALIK. « Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes ». en. In : *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261.2 (2004), p. 485-496. ISSN : 0236-5731. DOI : doi.org/10.1023/B:JRNC.0000034890.23325.b5.
- [68] Amaury PAQUET et al. « Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate : X-ray scattering and molecular dynamic simulations ». en. In : *Journal of Molecular Liquids* 277 (mars 2019), p. 22-35. ISSN : 01677322. DOI : doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.051.
- [69] Tod A. PASCAL et al. « On the absolute thermodynamics of water from computer simulations : A comparison of first-principles molecular dynamics, reactive and empirical force fields ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 137.24 (déc. 2012), p. 244507. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : doi.org/10.1063/1.4771974.
- [70] P N PATHAK et al. « Evaluation of N,N-dihexyloctanamide as an alternative extractant for spent fuel reprocessing : batch and mixer settler studies ». en. In : 38 (2012), p. 40-45. DOI : doi.org/10.1080/19443994.2012.664262.
- [71] P.N. PATHAK, L.B. KUMBHARE et V.K. MANCHANDA. « Effect of structure of N,N dialkyl amides on the extraction of U(VI) and Th(IV) : a thermodynamic study ». en. In : *Radiochimica Acta* 89.7 (mars 2001), p. 447-452. ISSN : 2193-3405, 0033-8230. DOI : doi.org/10.1524/ract.2001.89.7.447.
- [72] O. PECHEUR et al. « Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid–Liquid Extraction System : An Intrinsic Ligands Property ? » en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 120.10 (mars 2016), p. 2814-2823. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b11693.

- [73] Henryk PIEKARSKI. « Thermochemistry of electrolyte solutions : Effect of added cosolvent ». en. In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 108.2 (mai 2012), p. 537-545. ISSN : 1388-6150, 1572-8943. DOI : doi.org/10.1007/s10973-011-2019-2.
- [74] D. R. PRABHU, G. R. MAHAJAN et G. M. NAIR. « Di(2-ethyl hexyl) butyramide and di(2-ethyl hexyl)isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV) ». en. In : *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 224.1-2 (oct. 1997), p. 113-117. ISSN : 0236-5731, 1588-2780. DOI : doi.org/10.1007/BF02034622.
- [75] Baofu QIAO et al. « How Hydrogen Bonds Affect the Growth of Reverse Micelles around Coordinating Metal Ions ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5.8 (avr. 2014), p. 1440-1444. ISSN : 1948-7185. DOI : doi.org/10.1021/jz500495p.
- [76] Baofu QIAO et al. « Ion Transport Mechanisms in Liquid-Liquid Interface ». en. In : *Langmuir* 33.24 (juin 2017), p. 6135-6142. ISSN : 0743-7463, 1520-5827. DOI : doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01230.
- [77] Baofu QIAO et al. « Molecular Origins of Mesoscale Ordering in a Metalloamphiphile Phase ». en. In : *ACS Central Science* 1.9 (déc. 2015), p. 493-503. ISSN : 2374-7943, 2374-7951. DOI : doi.org/10.1021/acscentsci.5b00306.
- [78] Linfeng RAO et Guoxin TIAN. « Thermodynamic study of the complexation of uranium(VI) with nitrate at variable temperatures ». en. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40.6 (juin 2008), p. 1001-1006. ISSN : 00219614. DOI : doi.org/10.1016/j.jct.2008.02.013.
- [79] Otto REDLICH et A. T. KISTER. « Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions ». en. In : *Industrial & Engineering Chemistry* 40.2 (fév. 1948), p. 345-348. ISSN : 0019-7866, 1541-5724. DOI : doi.org/10.1021/ie50458a036.
- [80] Florian. RODRIGUES et al. « New insights into the extraction of uranium(VI) by an N,N-dialkylamide ». en. In : *Molecular Physics* 112.9-10 (mai 2014), p. 1362-1374. ISSN : 0026-8976, 1362-3028. DOI : doi.org/10.1080/00268976.2014.902139.
- [81] Florian. RODRIGUES et al. « Thermodynamic Approach of Uranium(VI) Extraction by N,N-(2-ethylhexyl)Isobutyramide ». en. In : *Procedia Chemistry* 7 (2012), p. 59-65. ISSN : 18766196. DOI : doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.011.

- [82] J. RYDBERG et al. *Solvent Extraction Principles and Practice. 2nd Edition.* Inc., New York : Marcel Dekker, 2004. DOI : doi.org/10.1201/9780203021460.
- [83] K. SCHWABE et K. WIESENER. « Thermodynamische Messungen an binären Gemischen von Tri-iso-Butylphosphat mit organischen Nichteletrolyten ». In : *Zeitschrift für Elektrochemie* 66 (1962), p. 39-45.
- [84] Michael SERVIS et al. « Square supramolecular assemblies of uranyl complexes in organic solvents ». en. In : *Chem. Commun.* 54 (72 août 2018), p. 10064-10067. DOI : doi.org/10.1039/C8CC05277H.
- [85] Michael J. SERVIS, David T. WU et Jenifer C. SHAFER. « The role of solvent and neutral organophosphorus extractant structure in their organization and association ». en. In : *Journal of Molecular Liquids* 253 (mars 2018), p. 314-325. ISSN : 01677322. DOI : doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.031.
- [86] T. H. SIDDALL. « Effects of structure of N,N-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry* 64.12 (déc. 1960), p. 1863-1866. ISSN : 0022-3654, 1541-5740. DOI : doi.org/10.1021/j100841a014.
- [87] Nicolas SIEFFERT et Georges WIPFF. « Uranyl extraction by N,N-dialkylamide ligands studied using static and dynamic DFT simulations ». en. In : *Dalton Transactions* 44.6 (2015), p. 2623-2638. ISSN : 1477-9226, 1477-9234. DOI : doi.org/10.1039/C4DT02443E.
- [88] Shirley W. I. SIU, Kristyna PLUHACKOVA et Rainer A. BÖCKMANN. « Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons ». en. In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 8.4 (avr. 2012), p. 1459-1470. ISSN : 1549-9618, 1549-9626. DOI : doi.org/10.1021/ct200908r.
- [89] Mario SPADINA et al. « Colloidal Model for the Prediction of the Extraction of Rare Earths Assisted by the Acidic Extractant ». en. In : *Langmuir* 35.8 (jan. 2019), p. 3215-3230. DOI : doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03846.
- [90] Mario SPADINA et al. « Molecular Forces in Liquid-Liquid Extraction ». en. In : *Langmuir* 37 (juill. 2021), p. 10637-10656. DOI : doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00673.

- [91] Mario SPADINA et al. « Multicomponent Model for the Prediction of Nuclear Waste/Rare-Earth Extraction Processes ». en. In : *Langmuir* 34 (août 2018), p. 10434-10447. DOI : doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01759.
- [92] Vijay Kumar SRIVASTAVA et Rupali YADAV. « Chapter 9 - Isothermal titration calorimetry ». en. In : *Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources* (mars 2019), p. 125-137. DOI : doi.org/10.1016/B978-0-12-816548-5.00009-5.
- [93] Tamir SUKHAATAR et al. « Probing the existence of uranyl trisulfate structures in the AMEX solvent extraction process ». en. In : *Chemical Communications* 55.53 (2019), p. 7583-7586. ISSN : 1359-7345, 1364-548X. DOI : doi.org/10.1039/C9CC02651G.
- [94] E. D. TOTCHASOV, M. Yu. NIKIFOROV et G. A. AL'PER. « Calculations of the enthalpy of solution of nonelectrolytes in mixed solvents within the framework of molecular association theory ». en. In : *Russian Journal of Physical Chemistry A* 83.1 (jan. 2009), p. 45-49. ISSN : 0036-0244, 1531-863X. DOI : doi.org/10.1134/S0036024409010105.
- [95] Réseau de TRANSPORT D'ELECTRICITÉ. « Bilan électrique 2018 ». In : (2019). URL : <https://bilan-electrique-2018.rte-france.com/wp-content/uploads/2019/02/BE-PDF-2018v3.pdf>.
- [96] Réseau de TRANSPORT D'ELECTRICITÉ. « Le bilan électrique français 2008 ». In : (2009). URL : https://www.rte-france.com/sites/default/files/energie_electrique_en_france_2008.pdf.
- [97] L TSIMERING et A S KERTES. « Excess enthalpies of tri-*n*-butylphosphate + hydrocarbons ». In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 6 (1974), p. 411-415. DOI : [doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90001-9).
- [98] J. VALERO, M. GRACIA et C. GUTIERREZ LOSA. « Excess enthalpies of some (chloroalkane + *n*-alkane) mixtures ». en. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 12.7 (juill. 1980), p. 621-625. ISSN : 00219614. DOI : [doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90083-X](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90083-X).
- [99] J. VALERO et al. « Excess enthalpies of some (bromoalkane + *n*-alkane) mixtures ». en. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 12.7 (juill. 1980), p. 627-633. ISSN : 00219614. DOI : [doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90084-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90084-1).

- [100] Valérie VALLET et al. « Solvent Effects on Uranium(VI) Fluoride and Hydroxide Complexes Studied by EXAFS and Quantum Chemistry ». en. In : *Inorganic Chemistry* 40.14 (juill. 2001), p. 3516-3525. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : doi.org/10.1021/ic001405n.
- [101] A. Piet Th. VAN DUIJNEN et Marcel SWART. « Molecular and Atomic Polarizabilities : Thole's Model Revisited ». en. In : *Journal of Physical Chemistry A* 102.14 (mars 1998), p. 2399-2407. DOI : doi.org/10.1021/jp980221f.
- [102] C. VEGA et al. « Heat capacity of water : A signature of nuclear quantum effects ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 132.4 (jan. 2010), p. 046101. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : doi.org/10.1063/1.3298879.
- [103] Parveen Kumar VERMA et al. « Effect of Successive Alkylation of N,N-Dialkyl Amides on the Complexation Behavior of Uranium and Thorium : Solvent Extraction, Small Angle Neutron Scattering, and Computational Studies ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 118.49 (déc. 2014), p. 14388-14396. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : doi.org/10.1021/jp5074285.
- [104] U. WAHLGREN et al. « Structure of Uranium(VI) in Strong Alkaline Solutions. A Combined Theoretical and Experimental Investigation ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 103.41 (oct. 1999), p. 8257-8264. ISSN : 1089-5639, 1520-5215. DOI : doi.org/10.1021/jp990042d.
- [105] G WOLF, V VACEK et V PEKAREK. « Enthalpies of solution and of crystallization of lithium nitrate and of lithium nitrate trihydrate in water at 25°C ». en. In : *Journal of Solution Chemistry* 19 (oct. 1990), p. 1029-1039. DOI : doi.org/10.1007/BF00650506.
- [106] Amber WRIGHT et Patricia PAVIET-HARTMANN. « Review of Physical and Chemical Properties of Tributyl Phosphate/Diluent/Nitric Acid Systems ». en. In : *Separation Science and Technology* 45.12-13 (juill. 2010), p. 1753-1762. ISSN : 0149-6395, 1520-5754. DOI : doi.org/10.1080/01496395.2010.494087.
- [107] Xianggui YE et al. « Interfacial Complex Formation in Uranyl Extraction by Tributyl Phosphate in Dodecane Diluent : A Molecular Dynamics Study ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 113.29 (juill. 2009), p. 9852-9862. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : doi.org/10.1021/jp810796m.

-
- [108] I. C. YEH et G. HUMMER. « System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions ». en. In : *J. Phys. Chem. B* 108.40 (2004), p. 15873-15879. DOI : doi.org/10.1021/jp0477147.
- [109] A. M. ZAICHIKOV et M. A. KREST'YANINOV. « Thermodynamic parameters of solvation of nonelectrolytes in aqueous solutions with hydrogen bond networks ». en. In : *Russian Journal of General Chemistry* 78.4 (avr. 2008), p. 543-550. ISSN : 1070-3632, 1608-3350. DOI : doi.org/10.1134/S1070363208040063.
- [110] Thomas ZEMB et al. « Recycling metals by controlled transfer of ionic species between complex fluids : en route to “ienais” ». en. In : *Colloid and Polymer Science* 293 (nov. 2015), p. 1-22. DOI : doi.org/10.1007/s00396-014-3447-x.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

On interactions in binary mixtures used in solvent extraction: Insights from combined Isothermal Titration Calorimetry experiments and Molecular Dynamics simulations

Mathilde Coquil^a, Nathalie Boubals^a, Magali Duvail^b, Marie-Christine Charbonnel^a, Jean-François Dufrêche^{b,*}

^aCEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Bagnols-sur-Cèze F-30207, France

^bICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 November 2020

Revised 14 June 2021

Accepted 9 July 2021

Available online xxx

Keywords:

Isothermal titration calorimetry (ITC)

Molecular dynamics

Solution thermodynamics

Binary mixtures

Dilution

ABSTRACT

Despite its importance, the description of liquid–liquid extraction is made difficult because the link between the experimental methods and the interactions present in the solution is not direct due to the many organisation phenomena that can occur. We propose a new methodology combining microcalorimetric measurements and molecular modelling to better describe the nature and strength of these interactions in these complex fluids by focusing on extractant–diluent mixtures (N,N-dialkylamides + *n*-alkanes). Enthalpies of dilution were obtained by microcalorimetric measurements at 298 K for each *n*-dodecane and *n*-heptane with DEHBA and for *n*-dodecane with DEHBA. These results have been compared, thanks to a new method that we present here, to molecular dynamics simulations carried out on these same systems. We especially analyzed the influence of the alkyl branching of the extracting molecules and the role of the diluent. Globally, the excess enthalpy is such that these mixtures are energetically not very different from regular solutions but the detailed balance shows an important attraction between the extractants, which can lead to the formation of macromolecular entities favouring extraction. Calorimetry appears to be a method of choice for linking experiments and molecular modelling in these complex liquid mixtures, and experimental developments could benefit from using it more often, especially to validate force-fields.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nuclear energy is a sustainable way of producing low-carbon energy [1] if it is fuel-efficient. The nuclear power cycle can thus use numerous separation processes to optimise and save resources and to limit the volume and lifetime of waste. To this end, numerous separation stages are implemented in the cycle processes, very often with, as in the PUREX process, a solvent extraction stage. The elements in the used nuclear fuel cover the entire periodic table: actinides, lanthanides, metallic precipitates (metalloids, alkalis, alkaline earths, transition metals and poor metals), gases and volatile fission products (noble gases, halogens, etc. . .) [2].

In order to develop new extraction systems for actinides and lanthanides, many theoretical methods, such as molecular dynamics [3–9] and DFT [3,10–16], have been coupled with experimental

studies (X-ray scattering techniques: Small Angle X-ray Scattering SAXS [17,5,6], Small Angle Neutron Scattering SANS [15], Small Wide-angle X-ray scattering SWAXS [18,8,9], Extended X-ray Absorption Fine Structure EXAFS [5,11,6,13,14,12,15,16], Electrospray Ionization Mass Spectrometry ESI-MS [4,10,9,15,16], UV–visible [3,11,9], NMR [3,6], IR [9,15], Vapor pressure osmometry VPO [9], Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence TRLIF [4]) in the last decades to give a description of aqueous and organic systems, from the atomic to the mesoscopic scale. Some of these studies are interested in isothermal titration calorimetry (ITC) or Van't Hoff's method to determine the thermodynamic quantities of U(VI) [9] extraction and complexation quantities and both potentiometry [16] and UV–visible spectrophotometry [3] to determine the stability constants of the complexes ($\log \beta$). Other studies, strictly experimental, allowed the determination of the thermodynamic extraction quantities of the cations Am(III), Cm(III) and Eu(III) by evaluating the distribution coefficients (DM) at different temperatures by applying the Van't Hoff equation [19], the complexation quantities of U(IV) in the aqueous phase: i) with nitrates by UV–Visible and

* Corresponding author.

E-mail address: jean-francois.dufreche@icsm.fr (J.-F. Dufrêche).

microcalorimetry [20] and ii) with IDA and ODA ligands by potentiometry and ITC and their structural properties by EXAFS and NMR [21]. Despite recent studies coupling theoretical and thermodynamic studies in the field of recycling chemistry, these theoretical studies do not propose to compare the energy obtained directly by ITC measurements with that obtained from molecular dynamics calculations for liquid–liquid extraction. The comparison of these thermodynamic quantities is therefore at the center of our preoccupations for the development of processes and the improvement of knowledge.

Currently, the industrial process of liquid–liquid extraction PUREX (Plutonium uranium reduction extraction) allows the selective separation of uranium (VI) and plutonium dissolved in nitric acid by TBP (Tributylphosphate) diluted in kerosene [22]. N,N-dialkylamides (monoamides) were proposed as early in 1960's as potential extractants of these actinides to replace TBP [23–26, 11, 9, 27–31] and are currently being studied within the framework of the development of the GANEX process, consisting of a grouped separation of the transuranic elements [32]. Their ability to extract hexavalent americium has also been demonstrated [33]. Their use could reduce waste and avoid the oxidation–reduction steps used to separate uranium from plutonium. The molecular structure of these extractants and the acidity of the medium influence the U (VI)/Pu(IV) selectivity [26].

In order to explain the variations in selectivity, the comparison of the thermodynamic extraction of the cations U(VI) and Pu(IV) is interesting. They are a sum of different contributions and $\Delta_{\text{ext}}H$ is obtained from microcalorimetry after correction of the raw data by the thermal effects of cation dilution and solvent–extractant interactions [34, 35]. The specificity of the study of extraction by ITC is the successive addition of small volumes of solvent (diluent + extractant molecule) to the biphasic system, which leads on the one hand to a phenomenon of dilution mixing of the organic phase and on the other hand to a phenomenon of extraction of uranyl nitrate from the aqueous phase to the organic phase, inducing the formation of a complex in the organic phase with the extractant molecule. This extraction phenomenon induces, respectively, a decrease and an increase in the uranyl concentration, respectively in the aqueous phase and the organic phase, making it possible to identify, on either side of the liquid–liquid interface, the evolution of the heat of solvation of uranyl nitrate.

Many experimental studies and molecular dynamics simulations, to determine the properties of extractant systems containing TBP [36–40] have been carried out over the last decades and have allowed to understand and predict the thermodynamic, physico-chemical and structural properties of aqueous and organic phases as a function of electrolyte concentration, temperature, acidity of the medium, thus allowing the implementation of extraction process simulation tools such as the PAREX [41] code to facilitate the start-up of production facilities and the design of new processes.

The study of extraction has so far mainly been carried out by complementary experiments and simulations, but this work is all the more difficult as molecular modelling requires precise and robust force fields in order to be successfully implemented. However, thermodynamic and structural quantities only indirectly reflect these interactions, due to the entropic effects that are always important in these aggregated systems. The verification of the molecular model is therefore always done a posteriori. Nevertheless, we believe that there is an experimental quantity which more directly reflects the interactions: it is the enthalpy H (or the internal energy E which is practically equivalent for the condensed phases). H (or E) are indeed only statistical averages of interaction energies. This quantity can be measured by calorimetry experiments (such as ITC) and direct comparisons can then be obtained. *It is such a work that we propose to present for the first time*

in this article in the case of mixtures between extractant and diluent. This work is all the more important as the comparison here is direct since the enthalpy can be calculated directly in a single molecular simulation contrary to entropy or Gibbs energy which require several simulations and a thermodynamic integration process to be evaluated correctly.

The liquid–liquid extraction of actinides is a succession of mechanisms taking place in the aqueous phase, at the interface and in the organic phase. Ions are dehydrated ($\Delta_{\text{dehyd}}H$) then the cation and its counter-ion are transferred from the aqueous phase to the organic phase corresponding to a change in solvation ($\Delta_{\text{tr}}H$) and are finally complexed in the organic phase with the extractant ($\Delta_{\text{compl}}H$). The phenomenon of transfer and change of solvation has been relatively well studied in the literature for many electrolytes and corresponds to the difference between the enthalpies of hydration, but since the lattice energies - allowing to quantify the forces between the ions in an ionic solid - are identical, on both sides of the interface, this comes down to examining the difference between the enthalpies of dissolution [42]. The enthalpy of solvation of an ion is the succession of two mechanisms, the first corresponds to the solute–solvent interaction (ligation) and the second to the dispersion due to the reorganization of the solvent around the solute and water molecules in the first sphere of solvation [43–45]. It is possible to follow the variation in the enthalpy of dissolution of uranyl nitrate by considering the different phases, aqueous and organic, with different compositions, separately.

For the uranyl ion, several studies have explored the hydration properties of the ion in aqueous solution and its organization in organic phase with ligands. The structural properties can be determined by the study of radial distribution functions (RDF). In the aqueous phase, it was shown that the cation was surrounded by two oxygen atoms at an equilibrium distance U-O_U of 1.75 to 1.78 Å and surrounded by five water molecules in the first hydration sphere in an equatorial plane for a distance U-O_W of 2.41 to 2.44 Å [14, 46–48]. In the organic phase, the organization with different monoamides (N,N-di(2-ethylhexyl)isobutyramide (DEHiBA), N,N-di(2-ethylhexyl)*n*-butyramide (DEHBA), N,N-di(2-ethylhexyl)dimethylbutyramide (DEHDMBA) by crystallography [12] and at different concentrations of DEHiBA (0.5 M and 1.5 M) [9] was studied. A new polarizable force field has recently been developed which allows to reproduce the experimental structural properties of the ion in both aqueous and organic phase [46]. It seems essential to complement these structural studies with thermodynamic studies. To do this, several possibilities, with different objectives, can be used to calculate the enthalpy of the multicomponent mixture at different concentrations and deduce the enthalpy of dissolution or, as Grossfield et al. did for the chloride ion, to calculate the enthalpy of hydration for clusters containing from one to six molecules of water with a single ion [49].

The extraction of uranyl nitrate from a LiNO₃ medium by the extracting molecule DEHiBA diluted in *n*-dodecane is especially interesting, because it is a molecule selected to extract uranium (VI) during the first stage of the GANEX process [32]. The complex thus formed is mainly $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{DEHiBA}}$. The LiNO₃ medium allows, in a first time, to free itself from the extraction of nitric acid that can induce the formation of different complexes, such as for example trinato complexes containing protonated ligands in the external sphere of coordination of cation [50, 11]. To determine the enthalpy of dissolution of uranyl nitrate experimentally, the salt in crystalline, non-hexahydrated form should be added to a solution of LiNO₃ 3 M and the change in enthalpy measured during a succession of salt additions. In the organic phase, uranyl nitrate, being present in complexed form with DEHiBA, the experiment would be all the more complicated as the complex would be destabilized. In view of these experimental difficulties, it seems more

practical to implement the opposite process, which is dilution. We have therefore chosen the enthalpies of dilution to validate our molecular dynamics calculations. From these enthalpies, we will be able to estimate the enthalpies of solution of the different solutes in each phase and estimate the energy of solvation change. The enthalpy of dilution as well as the enthalpy of solution (dissolution) can be related to the enthalpy of excess. Previous work has led to the development of a thermodynamic model for electrolyte-free mixtures [51]. What we propose is simpler and can be applied to all binary mixtures, but also to multicomponent mixtures, and will allow us to link our experiments for liquid-liquid extraction and separate studies of aqueous and organic phases by ITC to our simulations of molecular dynamics.

This study focused on the evolution of the enthalpy of the organic phase not charged with uranium thus presents several interests and allows to evaluate the molecular interactions within mixtures (N,N-dialkylamides + *n*-alkanes) with linear and branching alkyl chains: (i) to develop a methodology on simple binary mixtures, (ii) to validate our methodology by showing that intermolecular interactions make it possible to determine the enthalpy of dilution and the parameters of the corresponding force field, and (iii) to obtain the enthalpy of dilution of the organic phase to deduce it from the heat measured experimentally during the study of a biphasic system by ITC.

As far as we know, in the past, only excess enthalpies on mixtures containing short chain length monoamides [52] are available in the literature. Furthermore, similar studies of calorimetry and/or molecular dynamics simulation experiments have been carried out on other binary mixtures but they only give the enthalpies of excess and they do not highlight the link between the different enthalpies (mixture, excess and dilution). Mixtures with *n*-alkanes have been relatively well studied in the literature because of their apparent simplicity and their use as a diluent for extracting molecules in nuclear fuel reprocessing, however most studies on these systems focus on excess enthalpies. This is the case in particular for mixtures (diluent + extractant) containing oxygenated donors (phosphoryl-oxygen) which have been widely studied by experience [37,36] and by molecular dynamics [38]. Firstly, the increase in the length of the solvent chain was correlated with the increase in the excess enthalpy for a given extractant [36,38], long chain *n*-alkanes having greater ease in breaking the dipole-dipole bonds of oxygenated donors. It has also been shown that neutral organophosphorus extractants are self-associating and this behavior explains the endothermicity of the excess enthalpy. Secondly, the influence of the nature of the extractant was studied [37] by comparing the systems (tri(*n*-butyl)phosphate (TBP) + *n*-dodecane) and (di(*n*-butyl)butylphosphonate (DBBP) + *n*-dodecane) under the same temperature conditions [36]. It appears that the excess enthalpy of the system (TBP + *n*-dodecane) is higher than the system (DBBP + *n*-dodecane). Schwabe studied [53] a TBP isomer, TiBP, with branching chain (isobutyl) on O-P(O), instead a linear *n*-butyl chain. From the results, we have determined that for these extracting molecules diluted in *n*-hexane, the excess enthalpy is about 100 J mol⁻¹ higher in favour of mixing with the isobutyl branching. In view of this information, we wondered whether for other *n*-alkane-containing systems we had the same behaviour.

Similar observations were made by Valero and his colleagues in two articles on mixtures (haloalkane + *n*-alkane) [54,55]. They deduced the same conclusions as for systems containing oxygenated donors regarding the influence of the length of the *n*-alkane chain, except for 1-halogenohexadecane which has the lowest excess enthalpy. They also compared the behaviour of two isomers in *n*-alkanes: *tert*-butylchloride and 1-chlorobutane and they found that the excess enthalpy of the systems (*tert*-butylchloride + *n*-alkane) was still higher than the systems

(1-chlorobutane + *n*-alkane) for the same number of carbon atoms of the diluent. According to the authors, this would be due both to the existence of molecular orientation correlations within the *n*-alkane family - all the more important because the carbon number of the *n*-alkane is important - and to the fact that *tert*-butylchloride is a globular molecule compared to 1-chlorobutane and would thus have a greater effectiveness in disordering the linear molecules of *n*-alkanes. TiBP being a more globular molecule than TBP, it can therefore be hypothesized that its behaviour when mixed with alkanes is similar to *tert*-butylchloride. About the organization within *n*-alkane molecules, Bothorel et al. [56] experimentally constructed isothermal depolarized intensity diagrams of several *n*-alkanes with cyclohexane and carbon tetrachloride and found that the solutions of (*n*-pentane + cyclohexane), (*n*-pentane + carbon tetrachloride) and (*n*-hexane + cyclohexane) were ideal. This would be due to the fact that short-chain *n*-alkanes have a low anisotropy and have little molecular orientation compared to longer-chain *n*-alkanes, which are placed parallel to each other. Knowing that in an ideal solution, the interactions between molecules of different species and of the same species are identical, this would be due to identical molecular correlations for each species in solution.

Other mixtures (trialkylamine + aliphatic hydrocarbon) containing donor nitrogen atoms were studied [57]. The excess enthalpies of these mixtures are endothermic. In all binary systems studied, it seems obvious that the asymmetry of the enthalpy of excess is due to a significant difference between the molar volumes of the components of the mixture and that the maximum is moved to the side of the mixture with the lowest molar volume. This asymmetry was also reported by Fenby et al. [58]. To explain the sign of the excess enthalpy, Fenby considers it to be the sum of different interactions. A first physical interaction induces a positive contribution and a second chemical interaction (complex formation) induces a negative contribution. Mixture data (monoamides + hydrocarbons) were found but only for short linear chain monoamides [52]. The excess enthalpy is endothermic for the monoamides DEA (N,N-diethylacetamide) and DMA (N,N-dimethylacetamide) in mixture with *n*-hexane. This study was motivated by the lack of data on monoamides of interest used in the reprocessing of nuclear fuel.

The manuscript is organised as follows. First the methodology to measure and calculate dilution enthalpy is presented. In the second part, the experimental and molecular dynamics methods are described. Results are presented and discussed in the last section for the systems (*n*-dodecane + DEHiBA), (*n*-dodecane + DEHBA) and (*n*-heptane + DEHiBA). These mixtures are reference solution for the GANEX process [32] which can be used for the reprocessing of spent nuclear fuels.

2. Theory

2.1. Expression of dilution enthalpy

Let consider two compounds **1** and **2** corresponding respectively to the solute and the solvent. A dilution process consists in transferring a pure solvent into a solution phase containing the solute. The total amounts of matter do not change in the system, but the amounts of solvent diminish in the solvent phase and increase in the solution. The dilution process takes place in a closed system. Thus, the pressure is imposed and the temperature is constant. The system only exchanges energy with the outside environment. Small amounts of pure compound **2** are added gradually implying thus the increase of the solvent molar fraction x_2 and the decrease of the solute molar fraction x_1 in the binary mixture. The dilution of *n*-alkane **2** in a solution containing the solute **2** can be described as follows

$$2 \xrightarrow{\text{pure}} 2 \text{ in mixture with } 1 \quad (1)$$

Dilution is a physical process. In the microcalorimetry experiments, the pure diluent is added by successive additions of very small amounts of diluent Δn (typically 10 μL) compared to the initial amount (typically 1 mL). Thus, the measured enthalpy variation corresponds to the partial molar enthalpy in the mixture minus the reference initial term (pure diluent). The enthalpy of dilution $\Delta_{\text{dil}}H$ is therefore

$$\Delta_{\text{dil}}H = h_2 - h_2^* \quad (2)$$

where h_2 is the partial molar enthalpy of n -alkane in the mixture, h_2^* is the molar enthalpy of pure n -alkane and x the molar fraction of compound **1** ($x = x_1$).

The molar enthalpy of the mixture h is

$$h(x) = \sum_{i=1}^z x_i h_i \quad (3)$$

where x_i is the molar fraction of the compound i , h_i the partial molar enthalpy of i and z the number of components.

The partial molar enthalpy of the solvent can be expressed as a function of the molar enthalpy of the mixture. Considering that h is the function defined by $h(x_1)$, then the enthalpy of the H mixture

$$H = (n_1 + n_2)h(x) = (n_1 + n_2)h\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \quad (4)$$

The partial molar enthalpy of n -alkane is

$$h_2(x) = \frac{\partial H(x_1)}{\partial n_2} \quad (5)$$

$$h_2(x) = \frac{\partial[(n_1 + n_2)h(\frac{n_1}{n_1 + n_2})]}{\partial n_2} \quad (6)$$

$$h_2(x) = [h(\frac{n_1}{n_1 + n_2}) + (n_1 + n_2) \frac{-n_1}{(n_1 + n_2)^2} h'(\frac{n_1}{n_1 + n_2})] \quad (7)$$

$$h_2(x) = h(x_1) - \frac{n_1}{(n_1 + n_2)} h'(x) \quad (8)$$

Finally, the partial molar enthalpy of n -alkane is

$$h_2(x) = h(x) - x \frac{\partial h(x)}{\partial x} \quad (9)$$

Thus, it can be possible to express $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ as a function of the molar enthalpy of the mixture. The enthalpy of dilution $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ is

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = h(x) - x \frac{\partial h(x)}{\partial x} - h_2^* \quad (10)$$

The molar enthalpy of excess h^E is the difference between the enthalpy of the real mixture h and the enthalpy of ideal mixture in the same conditions of pressure and temperature

$$h^E(x) = h(x) - \sum_{i=1}^z x_i h_i^* \quad (11)$$

where h_i^* is the molar enthalpy of the pure constituent i . For a binary mixture, it reads

$$h(x) = h^E + [xh_1^* + (1-x)h_2^*] \quad (12)$$

If we replace h in Eq. 10 by its expression given in Eq. 12 we obtain

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = h^E(x) - x \frac{\partial h^E(x)}{\partial x} \quad (13)$$

2.2. Data treatment

According to the Euler's theorem, the molar enthalpy of mixture has two limits

$$\lim_{x \rightarrow 0} h(x) = h_2^* \quad (14)$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} h(x) = h_1^* \quad (15)$$

Therefore, according to the definition of the enthalpy of excess, we have

$$\lim_{x \rightarrow 0} h^E(x) = 0, \quad (16)$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} h^E(x) = 0. \quad (17)$$

With respect to these conditions, Redlich and Kister [59] proposed series of polynomials to represent all excess quantities. Thus, for the enthalpy of excess it is possible to write

$$h^E(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k \quad (18)$$

where a_k are adjustable parameters and n is the order of the polynomial.

The enthalpy of the mixture is obtained by introducing the expression of the excess enthalpy (Eq. 18) into the expression giving the molar enthalpy (Eq. 12). So, it reads

$$h(x) = x(1-x) \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k + [xh_1^* + (1-x)h_2^*] \quad (19)$$

where h_1^* and h_2^* are adjustable parameters.

The enthalpy of dilution, as for $h(x)$ and $h^E(x)$, can be expressed in a polynomial form. The procedure consists in deriving $h^E(x)$ (Eq. 18) and determining the expression of $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ according to Eq. 13. Therefore, we obtain

$$\Delta_{\text{dil}}H(x) = x^2 \sum_{k=0}^n a_k (2x-1)^k - (2x^2 - 2x^3) \sum_{k=0}^n a_k k (2x-1)^{k-1} \quad (20)$$

The challenge here is to find a method that consists in determining any quantity from the known data. Indeed, through experiments and simulations we do not always have the same thermodynamic quantities available. Dilution experiments measure the heat of dilution $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ whereas molecular dynamics simulation calculate the enthalpy of the mixture $h(x)$. We will therefore study two possible cases, the first is the one where only the dilution enthalpy $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ is available, and the second case is the one where the molar enthalpy $h(x)$ is available.

2.2.1. Enthalpy of dilution known

When $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ is the known data, two approaches are available to determine $h^E(x)$: (i) solving the differential equation (Eq. 13), or (ii) approximating the solution of the differential equation. The molar enthalpy of the mixture can then only be approximated by combining simulations and experiments.

In the case of solving the differential equation (Eq. 13), which is a first order linear differential equation, the variation of the constant is used to find the solution $h^E(x)$. We obtain

$$h^E(x) = x \int_x^1 \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx \quad (21)$$

Considering measurements made only in the interval $I = [x_{\text{min}}; x_{\text{max}}]$ the integral is not defined for $x = 0$. Decomposing Eq. 21, it comes

$$h^E(x) = x \int_x^{x_{\min}} \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx + x \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx + x \int_{x_{\max}}^1 \frac{\Delta_{\text{dil}}H(x)}{x^2} dx \quad (22)$$

In the case of approximating solution of the Eq. 13, the data have been adjusted by nonlinear regression (Eq. 20) with $n = 0, 1, 2, 3$ and 4. For the best fit, $h^E(x)$ is then calculated with the same parameters a_k as $\Delta_{\text{dil}}H(x)$.

2.2.2. Molar enthalpy known

In that case, the enthalpy of the mixture $h(x)$ have been adjusted by Eq. 19 for $n = 0, 1, 2, 3$ and 4. The excess enthalpy $h^E(x)$ and dilution enthalpy $\Delta_{\text{dil}}H(x)$ are calculated with the same parameters a_k using Eq. 18 and Eq. 20.

3. Materials and methods

3.1. Chemical products

n-dodecane and *n*-heptane were purchased from Sigma Aldrich, with analytical grade (purity > 99 %). The molecules DEHBA and DEHiBA were synthesized by Pharmasynthese (Lisses, France), with purity 98 % and 99 %. The molecules were used without further purification and the concentration of mother solutions amide-alkane were checked by a classical non aqueous titration (with HClO_4 in acetic medium).

3.2. Microcalorimetry experiments

Microcalorimetric measurements were performed at 25 °C using a Thermal Activity Monitor (TAM 2277) microcalorimetric system (Thermometric TA Instruments). This device is based on a precise thermostated water bath (± 0.1 mK per 24 h) which acts as a heat sink and can hold up to four independent calorimetric units. A ligand solution (*n*-alkane + monoamide) or in some cases pure monoamide was introduced in the calorimeter thanks to a 1 mL glass cell and a solvent was added into the cell through a fine gold cannula. The solution in the cell was stirred with a gold propeller. The volume of titrant was injected with a programmable motor-driven Thermometric Lund pump equipped with a 500 μL Hamilton syringe. Each calorimetric experiment was performed at least twice (Fig. 1).

The raw data obtained are shown in the figure SI.1 on Supporting Information. Each peak represented on the curve results from injections of the solvent into the cell. The integration of the power peaks allows the heat of reaction Q_p to be obtained and were converted to enthalpy according to

$$\Delta H = \frac{Q_p}{\Delta n} \quad (23)$$

The temperature in the cell during a dilution experiment (some hours) is considered as better as 10^{-3} °C. The response of the equipment (heat measured) was checked with a classical well-known reaction (dilution of propanol-1 10 % in H_2O) [60] with values obtained better than ± 2 %. The uncertainties of dilution enthalpy obtained from twice experiments at least is then better than 10 %.

3.3. Molecular Dynamics simulations

3.3.1. Simulations method

Molecular dynamics simulations of pure *n*-alkanes (*n*-heptane and *n*-dodecane) and monoamides (DEHiBA and DEHBA) at different molar fractions (monoamides x_1 + alkanes x_2) have been carried out in the *NPT* ensemble with SANDER14, a module of

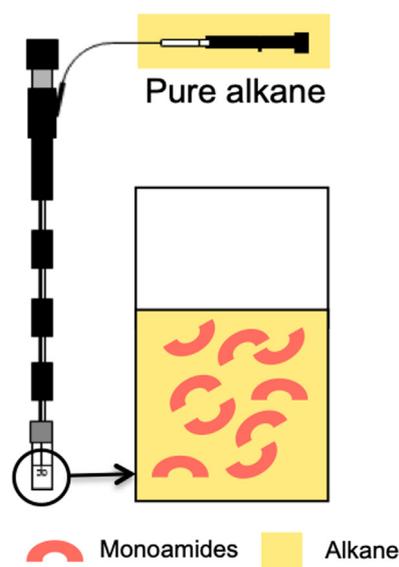


Fig. 1. Schematic diagram of microcalorimetric dilution.

AMBER14 [61] using explicit polarization. The Andersen thermostat [62] and the Berendsen barostat [63] have been used respectively to maintain the temperature at 298.15 K and the pressure at 1 bar. The systems were equilibrated in two steps: first, the systems have been heated at 500.15 K in order to homogenize the molecules and then they have been cooled down to 298.15 K for about 2 ns. Then, production runs have been collected for 3 ns. Periodic boundary conditions were applied to the simulation boxes. Long-range interactions have been calculated using the particle-mesh Ewald method [64]. The non-bonded interaction cutoff is 15 Å. VMD was used to make the MD simulations snapshots [65]. The simulation boxes were built with PACKMOL [66]. The number of molecules of *n*-alkanes was kept constant in the molar fraction range [0; 0.5] and the number of extractant molecules was kept constant in the molar fraction range [0.5; 1]. The compositions and the densities of the binary mixtures (*n*-dodecane + DEHiBA), (*n*-dodecane + DEHiBA) and (*n*-heptane + DEHiBA) are presented in Table 1 and they are labelled as mixtures A, B and C respectively.

The *n*-heptane and *n*-dodecane are described by the force field we recently developed [67] and it is based on the one developed by Siu and al.[68] for long hydrocarbons chains.

3.3.2. Data analysis

The total energy is defined by:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (24)$$

with E_{kin} the kinetic energy of the system and E_{pot} its potential energy, that can be decomposed as follows

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{inter}} + E_{\text{intra}} \quad (25)$$

where E_{inter} is the intermolecular energy and E_{intra} is the intramolecular energy. The intermolecular and intramolecular energy can be decomposed as follows

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{el}} + E_{\text{pol}}, \quad (26)$$

$$E_{\text{intra}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{dihedral}} + E_{14\text{vdw}} + E_{14\text{el}}. \quad (27)$$

where E_{vdw} is the van der Waals Energy, E_{el} is the electrostatic energy, E_{bond} the bond energy, E_{angles} the angles energy, E_{dihedral} the dihedral energy, $E_{14\text{vdw}}$ et $E_{14\text{el}}$ respectively the Van der Waals and electrostatic energies between atoms separated by three bonds (the atoms 1 and 4 in the 1–4 chain) and E_{pol} the polarizable energy.

Table 1

^a Monoamide molar fraction, ^b Number of monoamide molecules, ^c Number of *n*-alkane molecules, ^d density of the mixture and ^e fluctuation of the density. The indexes A, B and C identify the mixtures: A (*n*-dodecane + DEHiBA), B (*n*-dodecane + DEHBA) and C (*n*-heptane + DEHiBA)

^a x_1	^b N_1	^c N_2	^d d_A	^e Δd_A	^d d_B	^e Δd_B	^d d_C	^e Δd_C
0	0	750	0.749	2.03E-03	0.749	2.03E-03	0.676	2.79E-03
0.10	83	750	0.763	1.81E-03	0.764	1.94E-03	0.716	2.35E-03
0.20	188	750	0.777	1.58E-03	0.778	1.66E-03	0.747	2.31E-03
0.30	322	750	0.790	1.62E-03	0.791	1.57E-03	0.771	1.92E-03
0.40	500	750	0.802	1.42E-03	0.803	1.26E-03	0.791	1.73E-03
0.50	750	750	0.811	1.22E-03	0.813	1.36E-03	0.807	1.41E-03
0.60	750	500	0.823	1.22E-03	0.824	1.27E-03	0.820	1.58E-03
0.70	750	322	0.832	1.29E-03	0.833	1.33E-03	0.832	1.56E-03
0.80	750	188	0.839	1.38E-03	0.840	1.11E-03	0.840	1.82E-03
0.90	750	83	0.848	2.14E-03	0.850	1.50E-03	0.848	2.54E-03
1	750	0	0.854	2.55E-03	0.855	2.18E-03	0.854	2.55E-03

Particular attention has been accorded to the accuracy of the thermodynamic properties of water with different models [69,70]. An underestimation of water entropy of 20 % for the translational contribution and 40 % for the rotational contribution is reported by Pascal [69]. After quantum corrections, the entropy and calorific capacity values obtained are closed to experimental data. Vega et al. [70] only make a correction of 3R to the calorific capacity C_p which corresponds to the vibrational contribution of the C_p of water. The problem come from the fact that considering the vibration frequencies of the molecules, quantum mechanics has to be considered to describe vibrational enthalpy. In fact, the situation is not that bad because we are only interested an intermolecular forces associated to mixing. We considered that the intramolecular vibrations were independent on the composition so they are assumed to be constant during dilution. Within that approximation, intramolecular terms can be removed for the calculation of the total enthalpy.

The enthalpy for each molar fraction is calculated by:

$$h(x) = E_{\text{tot}}(x) - E_{\text{intra}}(x) + PV(x) \quad (28)$$

4. Results and discussion

4.1. Dilution enthalpy, excess enthalpy and enthalpy of the mixture

The methodology consists of isothermal calorimetric titration experiments on the first part, and molecular dynamics simulations of mixtures and pure bodies over the whole range of molar fractions on the second part. The experimental data directly allow us to obtain the enthalpy of dilution for which we have developed an algebraic representation based on the work of Redlich and Kister. The experimental data are therefore adjusted by the Eq. 20 for $n = 0, 1, 2, 3$. The simulations allow us to obtain the enthalpy of the mixture as a function of the molar fraction of monoamide for which we have added a linear term to the Redlich and Kister excess enthalpy representation [59]. The simulated data are therefore adjusted by the Eq. 3 for $n = 0, 1, 2, 3$. For all systems, we calculate the mean square deviation between the simulated and experimental data, first only in the experimental measuring range and then in the entire molar fraction range. This allows us to decide which order of polynomial we use for each experiment to calculate the enthalpy of excess. It goes without saying that the more the experimental measurements are extended over the entire molar fraction range, the closer the excess enthalpy we estimate will be to reality. Conversely, this magnitude will be overestimated. We will present this complete method through the study of the system (*n*-dodecane + DEHiBA).

4.1.1. (*n*-dodecane + DEHiBA)

As mentioned above, we carried out experiments in order to dilute DEHiBA with *n*-dodecane over the entire molar fraction, *i.e.*, from $x_{\text{DEHiBA}} = 1$ to $x_{\text{DEHiBA}} \rightarrow 0$ with a non-constant molar fraction step, and corresponding molecular dynamics simulations with a molar fraction step of $\Delta x_{\text{DEHiBA}} = 0.1$ (see Section 3.3.1 for the protocol and see Table 1 for the composition and density of the simulation boxes).

The dilution enthalpy of mixture (*n*-dodecane + DEHiBA) is represented in Fig. 3. Experimental data (black squares) are only available between x_{min} and x_{max} where $x_{\text{min}} = 0.13$ and $x_{\text{max}} = 0.97$. The raw data has been adjusted using Eq. 20 for $n = 2$ (red line). The other curves, obtained from the molecular dynamics simulations, will be described later. Therefore, it is not possible to calculate h^E directly using Eq. 21. An adjustment of the data was necessary in the intervals where no experimental data could be obtained. The data were estimated by $y_1(x) = ax^2$ ($a = 9.82949 \text{ kJ mol}^{-1}$) in the interval $I_1 = [0; x_{\text{min}}]$ and by $y_2(x) = ax^2 + bx + c$ ($a = 5.40127 \text{ kJ mol}^{-1}$, $b = -4.46562 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $c = 2.48854 \text{ kJ mol}^{-1}$) in the interval $I_2 = [x_{\text{max}}; 1]$ (in fact, only the adjustment in the interval I_2 is necessary to integrate). To estimate the excess enthalpy, two methods were used, *i.e.*, (i) the direct method by using the Eq. 21 and (ii) the indirect method by adjusting the parameters of Eq. 20 (with $n = 3$), the parameters for the dilution enthalpy and the excess enthalpy being the same.

The excess enthalpy of mixture (*n*-dodecane + DEHiBA) (see Fig. 4) is endothermic over the entire molar fraction range and the maximum is located at $x = 0.42$. The mean square deviation is 1.8 J mol^{-1} for a deviation of 0.2 % from the mean values between the two methods. As for the enthalpy of dilution, the curves obtained from the molecular dynamics simulations, will be described later.

The molecular dynamics raw data are presented in Fig. 5. An adjustment of the raw data $h(x)$ using Eq. 19 allowed obtaining a continuous molar enthalpy for different n values. The fitted curves of $h(x)$ are presented in the Fig. 5 (respectively the green and blue lines correspond to $n = 1$ and $n = 2$ values). From these fitted curves, we calculated both the excess enthalpy (see Fig. 4) and the enthalpy of dilution (see Fig. 3) with the same parameters a_k (listed in Table 1 on Supporting Information). For these two enthalpic quantities, the simulated values are close to the experimental values. The mean square deviations calculated between the fitted experimental molar excess enthalpy obtained and the simulated molar excess enthalpy obtained by fitting Redlich–Kister model is respectively 47 J mol^{-1} for $n = 1$ and 48 J mol^{-1} for $n = 2$. In both cases, the deviation is 6.8 % from the mean values. Molecular dynamics calculations allow us to obtain excess enthalpy very close to experimental values. It should be noted that the two dilution enthalpy curves predicted by the two Redlich–Kister equations differ more than the two excess enthalpy curves on which

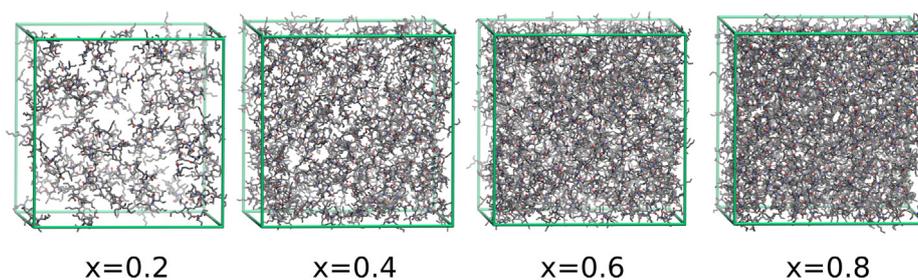


Fig. 2. Snapshots of DEHiBA molecules in binary mixtures with *n*-dodecane for different DEHiBA molar fraction (*n*-dodecane molecules are not represented).

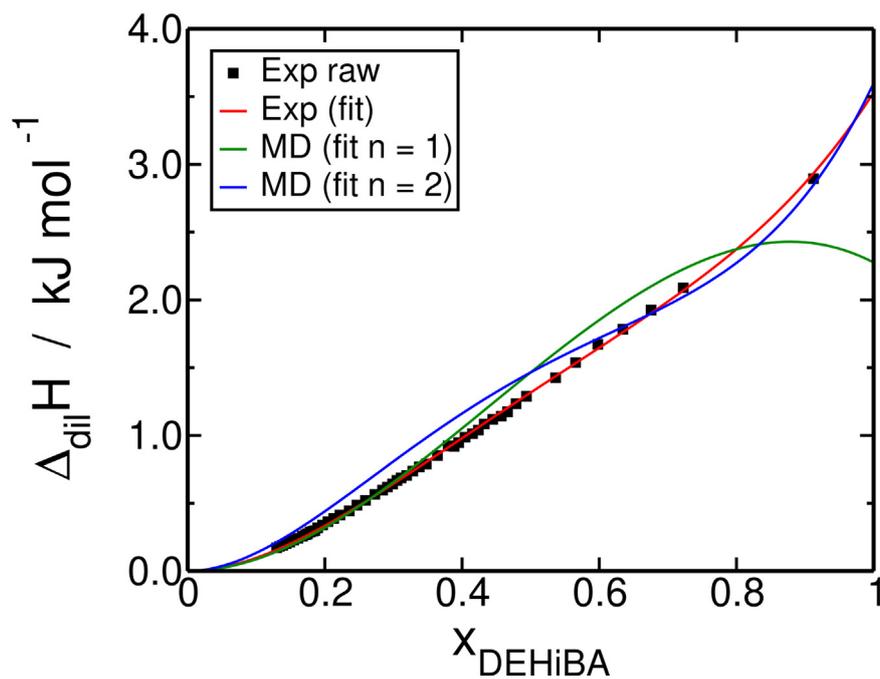


Fig. 3. Dilution enthalpy as a function of the molar fraction of DEHiBA for the (*n*-dodecane + DEHiBA) mixture obtained experimentally (black square), fitted from the raw experimental data using $n = 2$ in Eq. 20 (red line) and fitted from the raw molecular dynamics simulations data using $n = 1$ (green line) and $n = 2$ (blue line) in Eq. 20.

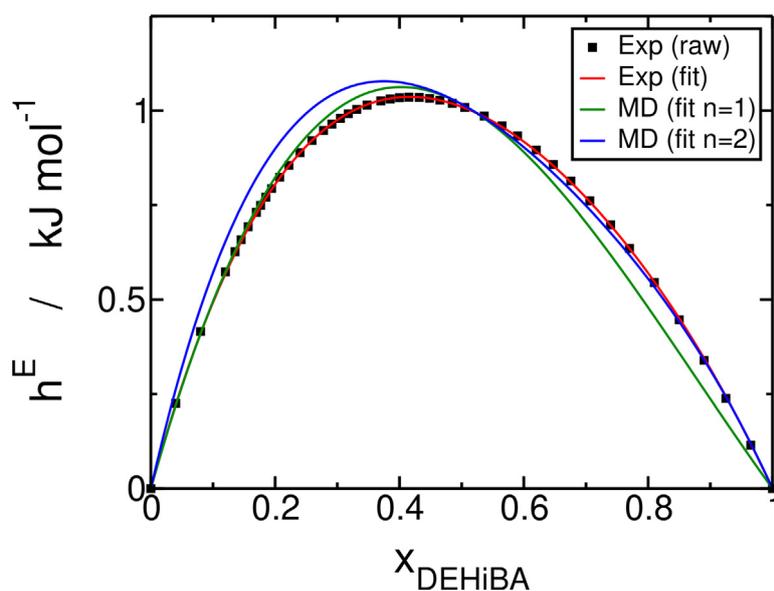


Fig. 4. Excess enthalpy as a function of the molar fraction of DEHiBA for the (*n*-dodecane + DEHiBA) mixture obtained by integration of the raw experimental data (black squares), fitted from the raw experimental data using the Redlich–Kister model with $n = 2$ (red line), and fitted from the raw molar enthalpy $h(x)$ calculated by molecular dynamics using the Redlich–Kister model with $n = 1$ (green line) and $n = 2$ (blue line) (Eq. 18).

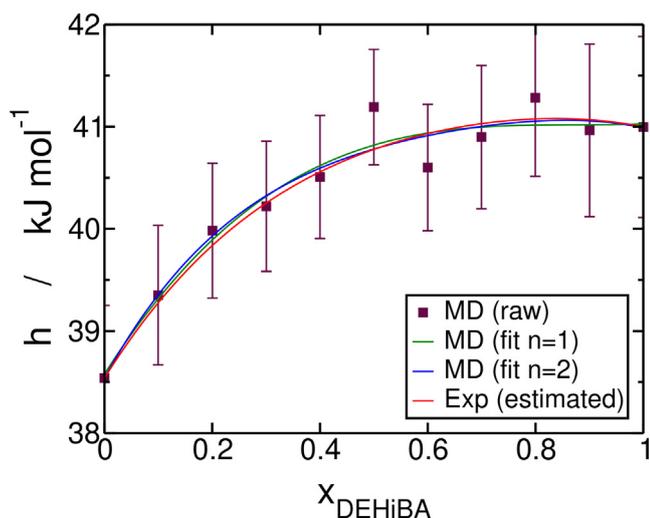


Fig. 5. Molar enthalpy as a function of the molar fraction of DEHiBA for the (*n*-dodecane + DEHiBA) mixture calculated from the molecular dynamics raw data (brown squares), obtained by fitting Eq. 3 with $n = 1$ (green line) and $n = 2$ (blue line), and obtained experimentally (red line) by adding the ideal term calculated by the molar excess enthalpy obtained by adjusting the parameters (red line in Fig. 4).

they have been fitted. This comes from the derivation which induces noise in the curves. We show that MD and experiments are consistent, but the precision of MD simulations does not reach the experimental precision because of the accuracy of the simulations. Finally, we estimated the molar enthalpy of the experimental mixture by adding the ideal term calculated by molecular dynamics to the excess enthalpy calculated by adjustment from raw experimental data (red line in Fig. 4). The estimation of the excess enthalpy from the ideal term calculated by molecular dynamics and the excess term calculated by experiment gives good results. The mean square deviations are the same to those of the excess enthalpy. However, the deviation is 0.11 % from the mean values. The adjusted parameters for experimental and simulated data and the mean square deviations between experimental and molecular dynamic simulated data for the (*n*-dodecane + DEHiBA) mixture are respectively available in Tables 1 and 2 on Supporting Information, respectively.

Table 3 on Supporting Information shows the validation criteria for determining which adjustment of the molecular dynamics data allows the experimental data to be reproduced. The first criteria defined is the limit value of the dilution enthalpy when $x_{\text{DEHiBA}} = 1$. In this first case, the experimental limit value is closer to the molecular dynamics data for $n = 2$ (35 % for $n = 1$ and 1.9 % for $n = 2$). The second criteria used is the coordinate $(x_{\text{DEHiBA}}, \Delta_{\text{dil}}H)$ corresponding to the intersection of the dilution enthalpy and the excess enthalpy (when the excess enthalpy is maximum, the derivative is zero). In this case, the experimental coordinates $(x_{\text{DEHiBA}}, \Delta_{\text{dil}}H)$ are in better agreement with the molecular dynamics data for $n = 1$ (difference of 4.3 % for x_{DEHiBA} and 2.5 % for $\Delta_{\text{dil}}H$). Nevertheless, the difference between experimental and molecular dynamics data for $n = 2$ is not very large, only 10 % for x_{DEHiBA} and 4.0 % for $\Delta_{\text{dil}}H$. In conclusion, to represent the enthalpy of dilution, the adjustment $n = 2$ is more representative of the experimental data and in the case of the excess enthalpy, the adjustment $n = 1$ is the most representative. To compare the systems, we will in any case take the adjustments for $n = 2$ for molecular dynamics simulations.

4.1.2. (*n*-dodecane + DEHBA)

As already done for the (*n*-dodecane + DEHiBA) mixtures, we carried out experiments to dilute DEHBA with *n*-dodecane only

over a small range of molar fraction $0.15 < x < 0.33$ and corresponding molecular dynamics simulations with a molar fraction step of $\Delta x_{\text{DEHBA}} = 0.1$ (see Section 3.3.1 for the protocol and see Table 1 for the composition and density of the simulation boxes).

Fig. 6 shows the enthalpy of dilution as a function of DEHBA molar fraction. The other curve (green curve), obtained from the molecular dynamics simulations, will be described later.

The molecular dynamics raw data are presented in Figure SI.3 on Supporting Information. An adjustment of the raw data $h(x)$ from Eq. 19 allowed obtaining a continuous molar enthalpy for different n values. Only one fitted curve of $h(x)$ is presented in the Fig. SI.3 on Supporting Information (the green line correspond to $n = 1$ value). From this fitted curve, we calculated both the excess enthalpy (see Fig. 9) and the enthalpy of dilution (see Fig. 6) with the same parameters a_k . The mean square deviation is 10 J mol^{-1} for a deviation of 2.5 % from the mean values between the available raw experimental and the fitted molecular dynamics enthalpy of dilution (for $n = 1$). The simulations allow us to obtain the enthalpy of the mixture as a function of the molar fraction of monoamide for which we have added a linear term to the Redlich and Kister excess enthalpy representation.

We estimated the molar enthalpy of the mixture by experiment and compared it to that calculated by molecular dynamics simulations. To do this, we added the linear term calculated by molecular dynamics to the experimental excess enthalpy calculated with the same parameters a_k as for the fitted enthalpy of dilution (red line in Fig. 6). The mean square deviation is 1460 J mol^{-1} for a deviation of 2.3 % from the mean values between the fitted experimental (red line in Fig. SI.3 on Supporting Information) and molecular dynamics (green line in Fig. SI.3 on Supporting Information) molar enthalpy (both for $n = 1$). The agreement between these curves is therefore very good. We also calculated the excess enthalpy of mixture (*n*-dodecane + DEHBA) from molecular dynamics simulations and compared it to the excess enthalpy of mixture (*n*-dodecane + DEHiBA) (see Figure 9). We have determined that for these extractant molecules diluted in *n*-dodecane, the excess enthalpy is about 423 J mol^{-1} higher in favour of mixing with the isobutyl branching (DEHiBA). The excess enthalpy is endothermic over the entire molar fraction range for (*n*-dodecane + DEHiBA) and the maximum is located at $(x_{\text{DEHiBA}} = 0.4)$ while for (*n*-dodecane + DEHBA) it is endothermic up to $x_{\text{DEHBA}} = 0.8$ and then changes sign and the maximum is located at $x_{\text{DEHBA}} = 0.29$. We also observed that the excess enthalpies are asymmetric with a maximum shifted towards mixtures with the lowest molar volume. This behaviour has already been reported by Grauer et al. [57] and Fenby et al. [58].

4.1.3. (*n*-heptane + DEHiBA)

We carried out experiments to dilute DEHiBA with another *n*-alkane, the *n*-heptane only over a small range of molar fraction $0.15 < x < 0.39$ (due to the volatility of *n*-heptane, experimental measurements could not be made over a large range of molar fractions) and molecular dynamics simulations with two force fields: the first was described by Chen et al. [71] and the second was described by Sukhbaatar et al. [67]. As for the mixture (*n*-dodecane + DEHiBA), we estimated the missing data by $y_1(x) = ax^2 + bx$ ($a = 1368.3, b = 1139.2$) in the interval $I_1 = [0; x_{\text{min}}]$ and by $y_2(x) = a + b \ln(x)$ ($a = 543.13$ and $b = 182.7$) in the interval $I_2 = [x_{\text{min}}; 1]$. The experimental enthalpy was then calculated by integration (by Eq. 19). We used this excess enthalpy to estimate the molar enthalpy of the experimental mixture (see red line in Fig. 8). The agreement with the enthalpy of the simulated mixture is very good (the deviation is 0.73 %). The enthalpy of dilution calculated from the first force field is positive over the entire molar fraction, while that calculated from the second force

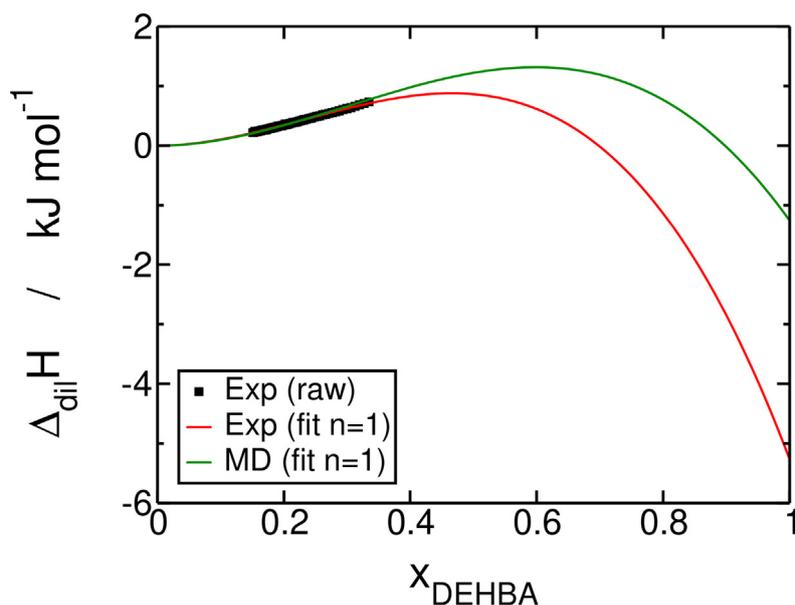


Fig. 6. Dilution enthalpy as a function of the molar fraction of DEHBA for the (*n*-dodecane + DEHBA) mixture obtained experimentally (black squares), fitted from the raw experimental data using $n = 1$ in Eq. 20 (red line), and fitted from the raw molecular dynamics simulations data using $n = 1$ (green line) in Eq. 20.

field changes sign at $x_{\text{DEHiBA}} = 0.56$ (Fig. 7). A concordance of the two force fields can be seen for the lowest molar fractions in DEHiBA. The mean square deviation between the experimental data and the simulated data is 12 J mol^{-1} for the first force field and 17 J mol^{-1} for the second force field in the measuring range. In the measurement range we studied, the first force field gives results closer to the experiments than the second force field, but the difference between the two force fields is really significant only beyond the measurement range (see Fig. 7).

4.2. Coordination around extractant molecules

One method for determining whether extractant molecules is self-associated is to calculate the coordination numbers from the integral of the radial distribution function $g(r)$. The C_{carb} carbon atom of the carbonyl function was chosen to characterize the coordination

in all mixtures. The RDF function was therefore determined between two C_{carb} atoms (Figure SI.2 on Supporting Information). Fig. 2 shows the snapshots of box as a function of the DEHiBA molar fraction on the mixture (*n*-dodecane + DEHiBA), only DEHiBA molecules are represented. The Figures SI.4, SI.5 and SI.6 on Supporting Information shows the radial distribution functions (RDF) between two C_{carb} carbon atoms of the extractant molecules for different extractants molar fraction respectively for the mixtures (*n*-dodecane + DEHiBA), (*n*-dodecane + DEHBA) and (*n*-heptane + DEHiBA). The absence of aggregation is consistent with previous experimental studies with the system (DEHiBA + *n*-heptane) [72]. For mixtures containing DEHiBA, a first insignificant peak can be seen at about 4 \AA and a second peak at about 6 \AA . For the mixture containing DEHBA, there is a first significant peak at 6 \AA . In any case, the increase in the molar fraction does not significantly increase the coordination between the extracting molecules

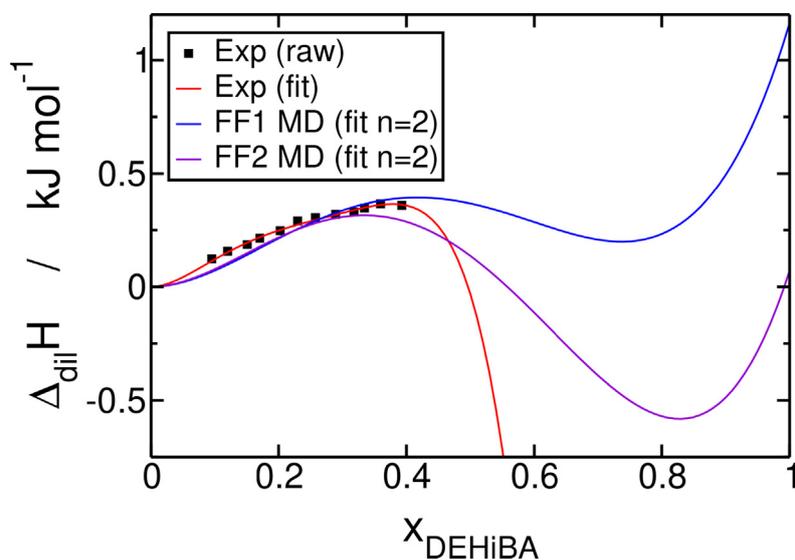


Fig. 7. Enthalpy of dilution as a function of the molar fraction of DEHiBA for the (*n*-heptane + DEHiBA) mixture obtained experimentally (black square), fitted from the raw molecular dynamics simulations data using $n = 2$ in Eq. 20 with the first (blue line) and the second (purple line) force field.

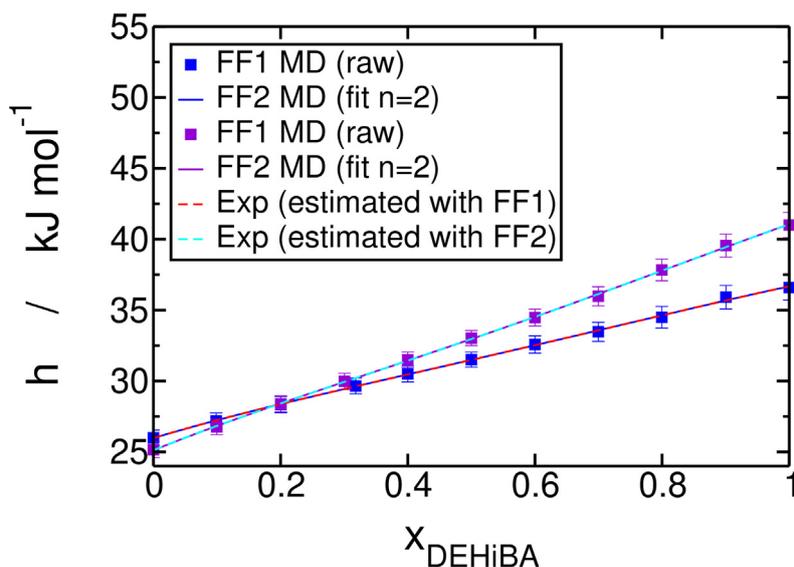


Fig. 8. Molar enthalpy as a function of the molar fraction of DEHiBA for the (*n*-heptane + DEHiBA) mixture calculated from the molecular dynamics raw data (respectively blue and purple squares for the first and the second force field), obtained by fitting Eq. 19 with $n = 2$ (respectively blue and purple lines for the first and the second force field) and obtained experimentally (respectively red and cyan dotted lines for the first and the second force field) by adding the ideal term calculated by molecular dynamics simulations to the excess enthalpy obtained by integration.

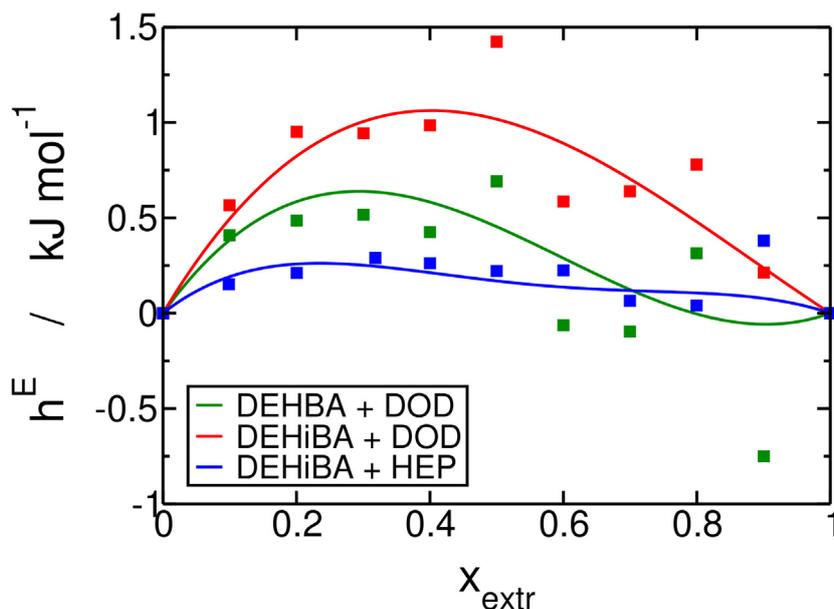


Fig. 9. Excess enthalpy as a function of the molar fraction of monoamide for the mixture (*n*-dodecane + DEHiBA) (red line), for the mixture *n*-dodecane + DEHBA (green line) and for the mixture *n*-heptane + DEHiBA (blue line), the squares represents the molecular dynamics raw excess enthalpy respectively for the three systems.

and the distance from the first peak of $g(r_{C_{carb}-C_{carb}})$. From this, we can conclude that no aggregate of extractant molecules is formed. This does not exclude a probable clustering of the mixture in which local densities are different from macroscopic density but globally aggregation is weak.

4.3. Decomposition of contributions

Previously, we presented a method to determine excess enthalpies, either by experiment from the enthalpy of dilution or by molecular dynamics simulations from the enthalpy of the mixture. We were also able to determine the order of magnitude of the excess enthalpies of our mixtures. Fig. 9 shows the excess enthalpy

as a function of the mole fraction of monoamide, for the (*n*-dodecane + DEHiBA) mixture (red line), for the (*n*-dodecane + DEHBA) mixture (green line) and for the (*n*-heptane + DEHiBA) mixture (blue line). It is therefore possible to classify these mixtures in ascending order (*n*-heptane + DEHiBA) > (*n*-dodecane + DEHiBA) > (*n*-dodecane + DEHBA). In this section, we present an energetic decomposition of the excess enthalpy.

The properties of a molecule are deduced by adding the properties of the different functional groups that compose it, this is the concept of group contributions. In the same way, for binary mixtures (*n*-alkane/monoamides), it is possible to decompose the contributions related to the interaction between the different species that make it up: monoamide/monoamide, *n*-alkane/*n*-alkane and *n*-alkane/monoamide. In practice, the monoamide/monoamide

and n -alkane/ n -alkane interactions are easily accessible and the n -alkane/monoamide interaction will be deduced by calculation. To do this, the interaction between the monoamides molecules is determined by simulating removing the n -alkane molecules from the system and the interaction between the n -alkane molecules is determined by removing the monoamide molecules from the

system for each mole fraction ($0.1 < x < 0.9$), so the coordinates of the molecules in these new configurations are the same as those in the mixture. The behaviour of these configurations is simulated for a single simulation step (1000 fs) and this allows us to calculate the molar enthalpy between monoamides molecules, $h_{MM}(x)$, and the molar enthalpy between n -alkanes molecules, $h_{AA}(x)$. The term

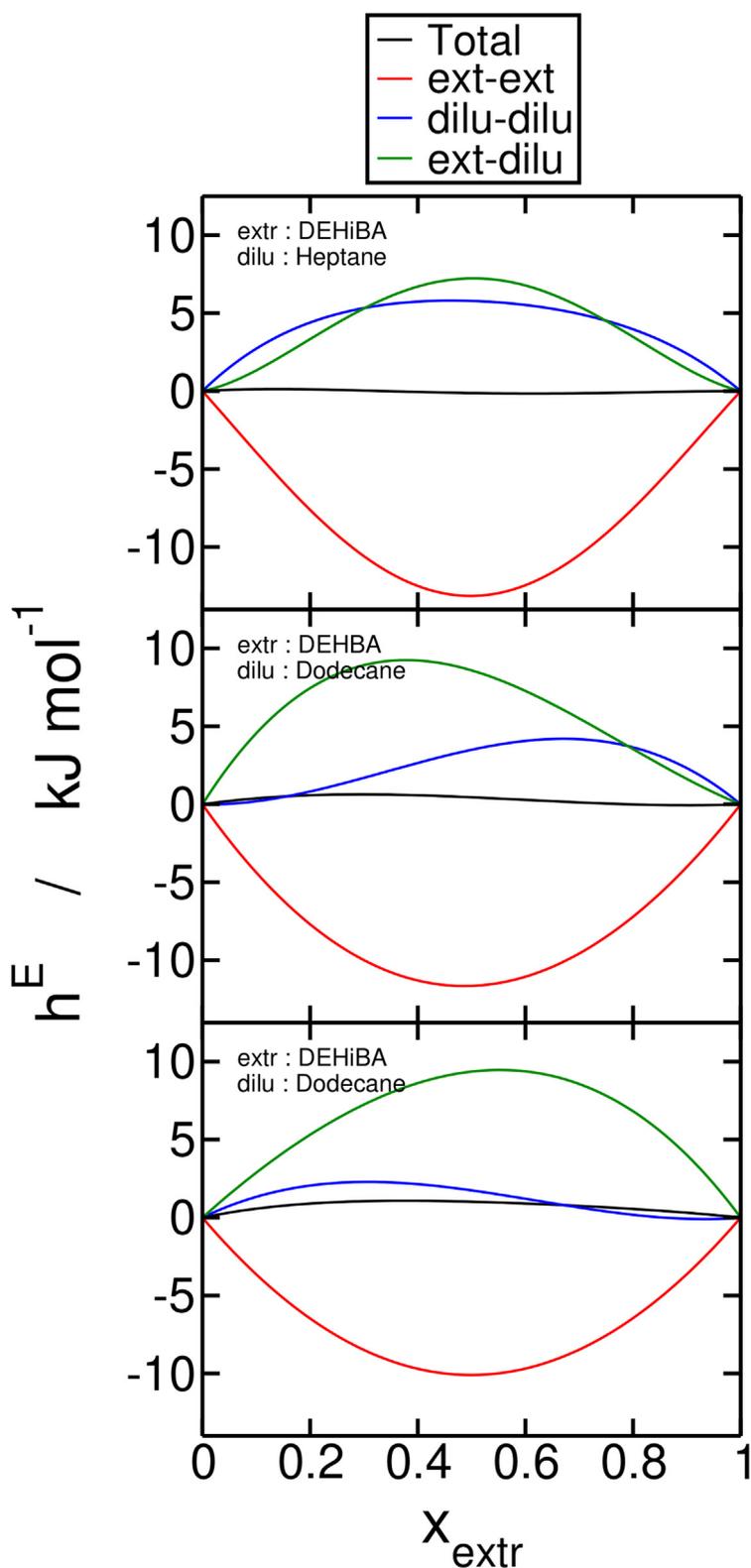


Fig. 10. Decomposition of the excess enthalpy.

of cross interaction between monoamides and n -alkanes molecules, $h_{AM}(x)$, is obtained by the difference between the total enthalpy and the enthalpies $h_{MM}(x)$ and $h_{AA}(x)$:

$$h_{AM}(x) = h(x) - h_{MM}(x) - h_{AA}(x) \quad (29)$$

In practice, the enthalpy of excess $h^E(x)$ has already been determined previously. To determine $h_{MM}^E(x)$ and $h_{AA}^E(x)$ the enthalpies $h_{MM}(x)$ and $h_{AA}(x)$ are adjusted in the same way as for the enthalpy of the mixture (Eq. 19) and for the same polynomial order n ($n = 1$ for mixtures with n -dodecane and $n = 2$ for mixtures with n -heptane). Finally, the excess enthalpy of the cross term is calculated by:

$$h_{AM}^E(x) = h^E(x) - h_{MM}^E(x) - h_{AA}^E(x) \quad (30)$$

The energy decomposition representing the different enthalpies of excess for the system (n -dodecane + DEHiBA), (n -dodecane + DEHBA) and (n -heptane + DEHiBA) is shown in Fig. 10.

Negative contributions are favourable and positive contributions are unfavourable. It is important to note here, that the mixture (n -heptane + DEHBA) has not been studied. But the comparison of the other mixtures showed that the higher (and positive) the enthalpy of excess, the more alkane has a long chain length and monoamide has isobutyl branching. This excess enthalpy can therefore be classified: (n -dodecane + DEHiBA) > (n -dodecane + DEHBA) > (n -heptane + DEHiBA).

The n -alkane/ n -alkane contributions are > 0 (n -dodecane + DEHiBA < n -dodecane + DEHBA < n -heptane + DEHiBA). Bothorel et al. assumed that mixtures containing short-chain n -alkanes (n -heptane) had a lower molecular orientation compared to mixtures containing long-chain n -alkanes (n -dodecane) [56]. In the mixtures, n -alkane molecules have a different molecular orientation than molecules in pure systems. Since this contribution is more unfavourable the shorter the chain length of the n -alkane (and the butyl-branched monoamide), it is possible to link a less favourable contribution to a mixture containing a long-chain n -alkane.

The monoamide/moanoamide contributions are < 0 (n -dodecane + DEHiBA > n -dodecane + DEHBA > n -heptane + DEHiBA). Schwabe et al. has qualitatively investigated the excess enthalpy of (n -hexane + TiBP) and (n -hexane + TiBP) systems [53]. The conclusion of this work is that the enthalpy of excess is higher in favour of the mixture containing isobutyl branching. The same type of behaviour has been reported with other molecules [54,55] and is thought to be due to the capacity of molecules containing isobutyl branching to disorder molecularly oriented n -alkane molecules more efficiently. Since this contribution is more favourable when the chain length is short and the monoamide has a butyl branch, it is possible to link a less favourable contribution to a mixture containing a long-chain n -alkane and an isobutyl-branched monoamide.

The n -alkane/moanoamide contribution are > 0 (n -dodecane + DEHiBA > n -dodecane + DEHBA > n -heptane + DEHiBA). They are more unfavourable the more the chain length of the n -alkane increases and the more the monoamide has isobutyl branching. This corroborates the previous observations: mixtures containing long-chain n -alkanes and monoamides with isobutyl branching show a greater deviation from ideality than mixtures containing short-chain n -alkanes, which are more ideal.

Globally, the total excess enthalpies are such that these mixtures are energetically not very different from simple regular solutions. Nevertheless, the detailed balance between the two species plotted in Fig. 10 leads to different conclusions. There is no symmetry between the two components. In any case, an important attraction between the extractants is obtained since the corresponding mixing enthalpy is negative. This can lead to the formation of macromolecular entities favouring extraction.

5. Conclusion

We experimentally measured by ITC and calculated from molecular dynamics simulations at a temperature of 298.15 K and a pressure of 1 bar, the enthalpy of the mixture, the dilution enthalpy and excess enthalpy for the systems (n -alkanes + N,N-dialkylamides). The experimental study of the system (n -dodecane + DEHiBA) presented the method for determining the excess enthalpy from the dilution enthalpy. The enthalpy of the experimental mixture could be estimated using the enthalpy of experimental excess and the enthalpies of pure compound calculated by molecular dynamics. We then calculated the enthalpy of excess of the mixture (n -dodecane + DEHBA) and compared it to that of the mixture (n -dodecane + DEHiBA). We determined that the enthalpy of excess was higher in favour of the mixture containing the extracting molecule with isobutyl branching.

For these extractant molecules diluted in n -dodecane, the excess enthalpy is about 423 J mol⁻¹ higher in favour of mixing with the isobutyl branching (DEHiBA). We found this behaviour in mixtures of type (haloalkanes + n -alkanes) [54,55] and (phosphorus extractant + n -alkane) [37,36,53]. Indeed, the enthalpy of excess of the systems (terbutylchloride + n -alkane) is always higher than that of the systems (1-chlorobutane + n -alkane) and that of the system (TiBP + n -hexane) is always higher than the system (TBP + n -hexane). The study of radial distribution functions has shown that N,N-dialkylamide molecules do not self-associate as is the case with neutral organophosphorus extractant molecules [36,38]. The endothermicity of the mixture (n -dodecane + DEHiBA) would therefore be due only to physical interaction between the molecules. With the comparison of this two binary systems, it would seem that the asymmetry of the excess enthalpy is due to a significant difference between the molar volumes of the components of the mixture as reported by Fenby [58]. Nevertheless this asymmetry is weak and the mixtures are not very different from regular solutions. The study of the system (n -heptane + DEHiBA) allowed to see the influence of the force field on the calculated thermodynamic quantities. A necessary condition for a good estimation of the enthalpies of excess, dilution and the mixture is to have a very accurate force field allowing a good evaluation of the energy properties of the pure compounds.

Globally the methodology presented here confirms that the force-field is able to describe accurately mixing enthalpies in these systems. As already mentioned, this is an important test because enthalpy is directly related to the simulated force-field. The methodology we proposed here can be applied to any mixture for which such experiments are possible. Thus, calorimetry appears to be a method of choice for linking experiments and molecular modelling in these complex liquid mixtures, and experimental developments could benefit from using it more often. Calorimetry is thus probably one of the first methods to be used to couple simulations and experiments since it allows direct validation of the force field.

Nevertheless, if the interest of enthalpy comes from the fact that it is a direct average of the interactions on the molecular configurations, this also constitutes its limits because the method does not give direct information on the organization of the system. For example, if the enthalpy variations seem to simply reflect mixing rules similar to regular solutions, this does not mean that a certain aggregation does not take place. This entropic phenomenon in fact only marginally changes the enthalpy, by modifying the neighbourhood of each molecule. The full study of the phenomena present in the extraction therefore requires in any case to take into account these organisational phenomena, especially in the presence of metal ions. In this case, the coupling between simulation and experiment could implement other techniques more sensitive to the structure of the medium.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116985>.

References

- [1] R.C. Ewing, Long-term storage of spent nuclear fuel, *Nat. Mater.* 14 (3) (2015) 252–257, <https://doi.org/10.1038/nmat4226>.
- [2] J. Bruno, R.C. Ewing, Spent Nuclear Fuel, *Elements* 2 (6) (2006) 343–349, <https://doi.org/10.2113/gselements.2.6.343>.
- [3] C. Marie, M. Miguiditchian, D. Guillaumont, A. Tosseng, C. Berthon, P. Guilbaud, M. Duvail, J. Bisson, D. Guillauneux, M. Pipelier, D. Dubreuil, Complexation of Lanthanides(III), Americium(III), and Uranium(VI) with Bitopic N, O Ligands: an Experimental and Theoretical Study, *Inorg. Chem.* 50 (14) (2011) 6557–6566, <https://doi.org/10.1021/ic200271e>.
- [4] M.-C. Charbonnel, C. Berthon, L. Berthon, N. Boubals, F. Burdet, M.-T. Duchesne, P. Guilbaud, N. Mabile, S. Petit, N. Zorz, Complexation of Ln(III) and Am(III) with the Hydrosoluble TEDGA: Speciation and Thermodynamics Studies, *Procedia Chemistry* 7 (2012) 20–26, <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.005>.
- [5] B. Qiao, T. Demars, M. Olvera de la Cruz, R.J. Ellis, How Hydrogen Bonds Affect the Growth of Reverse Micelles around Coordinating Metal Ions, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (8) (2014) 1440–1444, <https://doi.org/10.1021/jz500495p>.
- [6] B. Qiao, J.V. Muntean, M. Olvera de la Cruz, R.J. Ellis, Ion Transport Mechanisms in Liquid-Liquid Interface, *Langmuir* 33 (24) (2017) 6135–6142, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01230>.
- [7] A. Das, S.M. Ali, Molecular Dynamics Simulation Studies on Structure, Dynamics, and Thermodynamics of Uranyl Nitrate Solution at Various Acid Concentrations, *J. Phys. Chem. B* 123 (21) (2019) 4571–4586, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01498>.
- [8] B. Qiao, G. Ferru, M. Olvera de la Cruz, R.J. Ellis, Molecular Origins of Mesoscale Ordering in a Metalloamphiphile Phase, *ACS Central Science* 1 (9) (2015) 493–503, <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00306>.
- [9] F. Rodrigues, G. Ferru, L. Berthon, N. Boubals, P. Guilbaud, C. Sorel, O. Diat, P. Bauduin, J. Simonin, J. Morel, N. Morel-Desrosiers, M. Charbonnel, New insights into the extraction of uranium(VI) by an N, N-dialkylamide, *Molecular Physics* 112 (9–10) (2014) 1362–1374, <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.902139>.
- [10] X.-H. Kong, Q.-Y. Wu, X.-R. Zhang, C. Wang, K.-Q. Hu, Z.-F. Chai, C.-M. Nie, W.-Q. Shi, Coordination behavior of uranyl with PDAM derivatives in solution: Combined study with ESI-MS and DFT, *J. Mol. Liq.* 300 (2020) 112287, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112287>.
- [11] E. Acher, T. Dumas, C. Tamain, N. Boubals, P.L. Solari, D. Guillaumont, Inner to outer-sphere coordination of plutonium(IV) with N, N-dialkyl amide: influence of nitric acid, *Dalton Trans.* 46 (12) (2017) 3812–3815, <https://doi.org/10.1039/C7DT00031F>.
- [12] E. Acher, Y. Hacene Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P.L. Solari, M.-C. Charbonnel, Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations, *Inorganic Chemistry* 55 (11) (2016) 5558–5569, doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00592.
- [13] V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Szabó, I. Grenthe, Solvent Effects on Uranium(VI) Fluoride and Hydroxide Complexes Studied by EXAFS and Quantum Chemistry, *Inorg. Chem.* 40 (14) (2001) 3516–3525, <https://doi.org/10.1021/jc001405n>.
- [14] U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, O. Gropen, Structure of Uranium(VI) in Strong Alkaline Solutions. A Combined Theoretical and Experimental Investigation, *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (41) (1999) 8257–8264, <https://doi.org/10.1021/jp990042d>.
- [15] O. Pecheur, S. Dourdain, D. Guillaumont, J. Rey, P. Guilbaud, L. Berthon, M. Charbonnel, S. Pellet-Rostaing, F. Testard, Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid-Liquid Extraction System: An Intrinsic Ligands Property?, *J. Phys. Chem. B* 120 (10) (2016) 2814–2823, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11693>.
- [16] P.V. Dau, Z. Zhang, Y. Gao, B.F. Parker, P.D. Dau, J.K. Gibson, J. Arnold, M. Tolazzi, A. Melchior, L. Rao, Thermodynamic, Structural, and Computational Investigation on the Complexation between UO_2^{2+} and Amine-Functionalized Diacetamide Ligands in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.* 57 (4) (2018) 2122–2131, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02971>.
- [17] J. Mu, R. Motokawa, K. Akutsu, S. Nishitsuji, A.J. Masters, A Novel Microemulsion Phase Transition: Toward the Elucidation of Third-Phase Formation in Spent Nuclear Fuel Reprocessing, *J. Phys. Chem. B* 122 (4) (2018) 1439–1452, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08515>.
- [18] A. Paquet, O. Diat, L. Berthon, P. Guilbaud, Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 22–35, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.051>.
- [19] P. Distler, K. Stamberger, J. John, L.M. Harwood, F.W. Lewis, Thermodynamic parameters of Am(III), Cm(III) and Eu(III) extraction by CyMe4-BTPhen in cyclohexanone from HNO₃ solutions, *J. Chem. Thermodyn.* 141 (2020) 105955, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105955>.
- [20] L. Rao, G. Tian, Thermodynamic study of the complexation of uranium(VI) with nitrate at variable temperatures 40 (6) 1001–1006. doi:10.1016/j.jct.2008.02.013.
- [21] J. Jiang, J.C. Renshaw, M.J. Sarsfield, F.R. Livens, D. Collison, J.M. Charnock, H. Eccles, Solution Chemistry of Uranyl Ion with Iminodiacetate and Oxydiacetate: A Combined NMR/EXAFS and Potentiometry/Calorimetry Study, *Inorg. Chem.* 42 (4) (2003) 1233–1240, <https://doi.org/10.1021/ic020460o>.
- [22] A.P. Paiva, P. Malik, Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261 (2) (2004) 485–496, <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000034890.23325.b5>.
- [23] T.H. Siddall, Effects of structure of n, n-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid, *The Journal of Physical Chemistry* 64 (12) (1960) 1863–1866, <https://doi.org/10.1021/j100841a014>.
- [24] N. Condaminas, C. Musikas, The extraction by n, n-dialkylamides. ii. extraction of actinide cations, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10 (1) (1992) 69–100. doi:10.1080/03766299208918093.
- [25] P. Pathak, L. Kumbhare, V. Manchanda, Effect of structure of n, n dialkyl amides on the extraction of U(VI) and Th(IV): a thermodynamic study, *Radiochim. Acta* 89 (7) (2001) 447–452, <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.7.447>.
- [26] D.R. Prabhu, G.R. Mahajan, G.M. Nair, Di(2-ethyl hexyl) butyramide and di(2-ethyl hexyl)isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 224 (1–2) (1997) 113–117, <https://doi.org/10.1007/BF02034622>.
- [27] P.N. Pathak, D.R. Prabhu, N. Kumari, A.S. Kanekar, V.K. Manchanda, Evaluation of N,N-dihexyloctanamide as an alternative extractant for spent fuel reprocessing: batch and mixer settler studies 38 (2012) 40–45, <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.664262>.
- [28] K.K. Gupta, V.K. Manchanda, M.S. Subramanian, R.K. Singh, N. N-Dihexyl Hexanamide: A Promising Extractant for Nuclear Fuel Reprocessing, *Sep. Sci. Technol.* 35 (10) (2000) 1603–1617, <https://doi.org/10.1081/SS-100100243>.
- [29] P.K. Verma, P.N. Pathak, N. Kumari, B. Sadhu, M. Sundararajan, V.K. Aswal, P.K. Mohapatra, Effect of Successive Alkylation of N, N-Dialkyl Amides on the Complexation Behavior of Uranium and Thorium: Solvent Extraction, Small Angle Neutron Scattering, and Computational Studies, *J. Phys. Chem. B* 118 (49) (2014) 14388–14396, <https://doi.org/10.1021/jp5074285>.
- [30] N. Sieffert, G. Wipff, Uranyl extraction by N, N-dialkylamide ligands studied using static and dynamic DFT simulations, *Dalton Trans.* 44 (6) (2015) 2623–2638, <https://doi.org/10.1039/C4DT02443E>.
- [31] P. Moeyaert, T. Dumas, D. Guillaumont, K. Kvashnina, C. Sorel, M. Miguiditchian, P. Moisy, J.-F. Dufrière, Modeling and Speciation Study of Uranium(VI) and Technetium(VII) Coextraction with DEHiBA, *Inorg. Chem.* 55 (13) (2016) 6511–6519, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00595>.
- [32] R. Malmbeck, D. Magnusson, S. Bourg, M. Carrott, A. Geist, X. Hérès, M. Miguiditchian, G. Modolo, U. Müllich, C. Sorel, R. Taylor, A. Wilden, Homogenous recycling of transuranium elements from irradiated fast reactor fuel by the EURO-GANEX solvent extraction process, *Radiochim. Acta* 107 (9–11) (2019) 917–929, <https://doi.org/10.1515/ract-2018-3089>.
- [33] K. McCann, B.J. Mincher, N.C. Schmitt, J.C. Braley, Hexavalent Actinide Extraction Using N, N-Dialkyl Amides, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (22) (2017) 6515–6519, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01181>.
- [34] Y. Marcus, Z. Kolarik, Thermodynamics of liquid-liquid distribution reactions. I. Dioxouranium(VI) nitrate-water-tributyl phosphate-n-dodecane system, *Journal of Chemical & Engineering Data* 18 (2) (1973) 155–163. doi:10.1021/jc00057a019.
- [35] F. Rodrigues, N. Boubals, M.-C. Charbonnel, N. Morel-Desrosiers, Thermodynamic Approach of Uranium(VI) Extraction by N, N-(2-ethylhexyl) Isobutyramide, *Procedia Chemistry* 7 (2012) 59–65, <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.011>.
- [36] L. Tsimering, A.S. Kertes, Excess enthalpies of tri-n-butylphosphate + hydrocarbons, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 411–415, [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90001-9).
- [37] A.S. Kertes, L. Tsimering, Thermodynamics of solvent extraction processes: Heat capacities, heats of mixing and solution of organophosphorus extractants in dodecane, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (4) (1977) 649–651, [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80581-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80581-2).
- [38] M.J. Servis, D.T. Wu, J.C. Shafer, The role of solvent and neutral organophosphorus extractant structure in their organization and association, *J. Mol. Liq.* 253 (2018) 314–325, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.031>.
- [39] A. Wright, P. Paviet-Hartmann, Review of Physical and Chemical Properties of Tributyl Phosphate/Diluent/Nitric Acid Systems, *Sep. Sci. Technol.* 45 (12–13) (2010) 1753–1762, <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.494087>.
- [40] X. Ye, S. Cui, V. d. Almeida, B. Khomami, Interfacial Complex Formation in Uranyl Extraction by Tributyl Phosphate in Dodecane Diluent: A Molecular Dynamics Study, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (29) (2009) 9852–9862. doi:10.1021/jp810796m.

- [41] J. Bisson, B. Dinh, P. Huron, C. Huel, PAREX, A Numerical Code in the Service of La Hague Plant Operations, *Procedia Chemistry* 21 (2016) 117–124, <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.017>.
- [42] H. Piekarski, Thermochemistry of electrolyte solutions: Effect of added cosolvent, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2) (2012) 537–545, <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2019-2>.
- [43] T. Lazaridis, Inhomogeneous fluid approach to solvation thermodynamics. 1. theory, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (18) (1998) 3531–3541. doi:doi.org/10.1021/jp9723574.
- [44] E. Gallicchio, M.M. Kubo, R.M. Levy, Enthalpy-entropy and cavity decomposition of alkane hydration free energies: Numerical results and implications for theories of hydrophobic solvation, *J. Phys. Chem. B* 104 (26) (2000) 6271–6285, <https://doi.org/10.1021/jp0006274>.
- [45] A.M. Zaichikov, M.A. Krest'yaninov, Thermodynamic parameters of solvation of nonelectrolytes in aqueous solutions with hydrogen bond networks, *Russ. J. Gen. Chem.* 78 (4) (2008) 543–550, <https://doi.org/10.1134/S1070363208040063>.
- [46] M. Duvail, T. Dumas, A. Paquet, A. Coste, L. Berthon, P. Guilbaud, UO₂²⁺ structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales: a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (15) (2019) 7894–7906, <https://doi.org/10.1039/C8CP07230B>.
- [47] C. Lucks, A. Rossberg, S. Tsushima, H. Foerstendorf, A.C. Scheinost, G. Bernhard, Aqueous Uranium(VI) Complexes with Acetic and Succinic Acid: Speciation and Structure Revisited, *Inorg. Chem.* 51 (22) (2012) 12288–12300, <https://doi.org/10.1021/ic301565p>.
- [48] C. Hennig, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima, A.C. Scheinost, EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato Complexes in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.* 46 (15) (2007) 5882–5892, <https://doi.org/10.1021/ic0619759>.
- [49] A. Grossfield, P. Ren, J.W. Ponder, Ion Solvation Thermodynamics from Simulation with a Polarizable Force Field, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (50) (2003) 15671–15682, <https://doi.org/10.1021/ja037005r>.
- [50] C. Berger, C. Marie, D. Guillaumont, C. Tamain, T. Dumas, T. Dirks, N. Boubals, E. Acher, M. Laszczyk, L. Berthon, Coordination Structures of Uranium(VI) and Plutonium(IV) in Organic Solutions with Amide Derivatives, *Inorg. Chem.* 59 (3) (2020) 1823–1834, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03024>.
- [51] E.D. Totchasov, M.Y. Nikiforov, G.A. Al'per, Calculations of the enthalpy of solution of nonelectrolytes in mixed solvents within the framework of molecular association theory, *Russ. J. Phys. Chem. A* 83 (1) (2009) 45–49, <https://doi.org/10.1134/S0036024409010105>.
- [52] J.A. Gonzalez, J.C. Cobos, Thermodynamics of liquid mixtures containing a very strongly polar compound Part 6, DISQUAC characterization of N, N-dialkylamides, *Fluid Phase Equilibria* 224 (2004) 169–183, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.007>.
- [53] K. Schwabe, K. Wiesener, Thermodynamische messungen an binären gemischen von tri-iso-butylphosphat mit organischen nichtelektrolyten, *Zeitschrift für Elektrochemie* 66 (1962) 39–45.
- [54] J. Valero, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa, Excess enthalpies of some (chloroalkane + n-alkane) mixtures, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 12 (7) (1980) 621–625. doi:10.1016/0021-9614(80)90083-X.
- [55] J. Valero, M. Lopez, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa, Excess enthalpies of some (bromoalkane + n-alkane) mixtures, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 12 (7) (1980) 627–633. doi:10.1016/0021-9614(80)90084-1.
- [56] P. Bothorel, C. Such, C. Clément, Étude des corrélations d'orientation moléculaire par diffusion rayleigh dépolarisée dans les liquides purs et les solutions, *J. Chim. Phys.* 69 (1972) 1453–1461, <https://doi.org/10.1051/jcp/1972691453>.
- [57] F. Grauer, A.S. Kertes, Heats of mixing of tri-n-dodecylamine with n-octane, benzene, or chlorobenzene, *Journal of Chemical & Engineering Data* 18 (4) (1973) 405–407, <https://doi.org/10.1021/jc60059a032>.
- [58] D.V. Fenby, R.L. Scott, Heats of mixing of nonelectrolyte solutions. IV. Mixtures of fluorinated benzenes, *The Journal of Physical Chemistry* 71(12) (1967) 4103–4110, <https://doi.org/10.1021/j100871a058>.
- [59] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry* 40 (2) (1948) 345–348, <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>.
- [60] L.-R. Briggner, I. Wadsö, Test and calibration processes for microcalorimeters, with special reference to heat conduction instruments used with aqueous systems, *J. Biochem. Biophys. Methods* 22 (2) (1991) 101–118, [https://doi.org/10.1016/0165-022x\(91\)90023-p](https://doi.org/10.1016/0165-022x(91)90023-p).
- [61] D.A. Case, V. Babin, J.T. Berryman, R.M. Betz, Q. Cai, D.S. Cerutti, T.E.C. III, T.A. Darden, R.E. Duke, H. Gohlke, A.W. Goetz, S. Gusarov, N. Homeyer, P. Janowski, J. Kaus, I. Kolossváry, A. Kovalenko, T.S. Lee, S. LeGrand, T. Luchko, R. Luo, B. Madej, K.M. Merz, F. Paesani, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, R. Salomon-Ferrer, G. Seabra, C.L. Simmerling, W. Smith, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, R.M. Wolf, X. Wu, P. Kollman, AMBER 14 University of California, San Francisco (2014) <http://ambermd.org/>.
- [62] H.C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *J. Chem. Phys.* 72 (4) (1980) 2384–2393, <https://doi.org/10.1063/1.439486>.
- [63] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.* 81 (8) (1984) 3684–3690, <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
- [64] T. Darden, D. York, L. Pedersen, Particle mesh ewald: An N log N method for Ewald sums in large systems, *J. Chem. Phys.* 98 (12) (1993) 10089–10092, <https://doi.org/10.1063/1.464397>.
- [65] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *J. Mol. Graph.* 14 (1) (1996) 33–38, [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [66] L. Martínez, R. Andrade, E.G. Birgin, J.M. Martínez, PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations, *J. Comput. Chem.* 30 (13) (2009) 2157–2164, <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>.
- [67] T. Sukhbaatar, M. Duvail, T. Dumas, S. Dourdain, G. Arrachart, P.L. Solari, P. Guilbaud, S. Pellet-Rostaing, Probing the existence of uranyl trisulfate structures in the AMEX solvent extraction process, *Chem. Commun.* 55 (53) (2019) 7583–7586, <https://doi.org/10.1039/C9CC02651G>.
- [68] S.W.I. Siu, K. Pluhackova, R.A. Böckmann, Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (4) (2012) 1459–1470, <https://doi.org/10.1021/ct200908r>.
- [69] T.A. Pascal, D. Schär, Y. Jung, T.D. Kühne, On the absolute thermodynamics of water from computer simulations: A comparison of first-principles molecular dynamics, reactive and empirical force fields, *J. Chem. Phys.* 137 (24) (2012) 244507, <https://doi.org/10.1063/1.4771974>.
- [70] C. Vega, M.M. Conde, C. McBride, J.L.F. Abascal, E.G. Noya, R. Ramirez, L.M. Sesé, Heat capacity of water: A signature of nuclear quantum effects, *J. Chem. Phys.* 132 (4) (2010) 046101, <https://doi.org/10.1063/1.3298879>.
- [71] Y. Chen, M. Duvail, P. Guilbaud, J.-F. Dufrière, Stability of reverse micelles in rare-earth separation: a chemical model based on a molecular approach, *PCCP* 19 (10) (2017) 7094–7100, <https://doi.org/10.1039/C6CP07843E>.
- [72] G. Ferru, L. Berthon, C. Sorel, O. Diat, P. Bauduin, J.-P. Simonin, Influence of Extracted Solute on the Organization of a Monoamide Organic Solution, *Procedia Chemistry* 7 (2012) 27–32, <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.006>.

Résumé

Malgré son importance, la description de l'extraction liquide-liquide est rendue difficile car le lien entre les méthodes expérimentales et les simulations de dynamique moléculaire n'est pas direct en raison de l'existence de phénomènes d'organisation. Nous proposons une nouvelle méthodologie combinant des mesures microcalorimétriques et des simulations de dynamique moléculaire pour mieux décrire la nature et la force des interactions dans ces fluides complexes en étudiant successivement les mélanges binaires extractant-diluant (N, N – dialkylamides + *n* – alcanes), les mélanges binaires/ternaires ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 + \text{Eau}$) et les mélanges quaternaires ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Eau} + \text{N, N – dialkylamides} + n - \text{dodecane}$).

Dans la première partie de ce travail, l'étude de la contribution correspondant à l'évolution de l'énergie de solvation en phase organique est présentée. Les enthalpies de dilution ont été obtenues par des mesures microcalorimétriques à 25 °C pour le *n*-dodécane et le *n*-heptane avec du N,N-di(2ethylhexyl)isobutyramide et pour le *n*-dodécane avec du N,N-di(2ethylhexyl)butyramide. Ces résultats ont été comparés, grâce à une nouvelle méthode que nous présentons ici, à des simulations de dynamique moléculaire réalisées sur ces mêmes systèmes. Nous avons notamment analysé l'influence de la ramification de la chaîne alkyle au voisinage du site complexant des molécules d'extraction et le rôle du diluant. Globalement, l'enthalpie d'excès obtenue indique des mélanges assez proches de

solutions régulières, mais le bilan détaillé montre une attraction importante entre les extractants.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'étude des mélanges multiconstituants en phase aqueuse a été réalisée pour différentes concentrations. Une nouvelle méthodologie basée sur des simulations moléculaires a été proposée et a été appliquée aux mélanges binaires ($\text{LiNO}_3 + \text{Eau}$) pour lesquels des données expérimentales de dilution étaient disponibles. Pour compléter l'étude des mélanges binaires, le système ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Eau}$) a également été étudié. Enfin, la même méthodologie a été appliquée aux solutions ternaires ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 + \text{Eau}$). Le solvant considéré est alors le mélange ($\text{LiNO}_3 + \text{Eau}$) afin de permettre un traitement similaire à celui des solutions binaires. Ainsi, les enthalpies molaires partielles des différents sels ont pu être estimées par dynamique moléculaire dans cet état de référence.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons étudié la phase organique de la même manière que pour les phases aqueuses chargées mais cette fois-ci pour des mélanges quaternaires ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Eau} + \text{N, N} - \text{dialkylamides} + n - \text{dodecane}$). La finalité de cette étude était de déterminer l'enthalpie d'extraction à partir des enthalpies molaires partielles du nitrate d'uranyle en phase aqueuse calculée précédemment, l'enthalpie molaire partielle du ligand et du complexe. Lors des simulations de dynamique moléculaire, nous avons observé une majorité de complexes $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{DEHiBA}_2}$ mais aussi des complexes avec deux uranyles, certains contenant de l'eau. L'enthalpie molaire partielle du nitrate d'uranyle a été déterminée. L'enthalpie d'extraction a été calculée de deux façons différentes, d'une part par un modèle de complexation prenant en compte la formation de l'espèce majoritaire $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{DEHiBA}_2}$, et d'autre part par un modèle global de transfert du nitrate d'uranyle, prenant en compte uniquement le changement de solvation du nitrate d'uranyle.

Ces travaux ont permis de montrer que la calorimétrie pouvait être une méthode de choix pour relier les expériences et les simulations de dynamique moléculaire notamment dans le cadre de l'étude des mélanges liquides complexes utilisés dans le nucléaire. La comparaison de ces deux approches permet d'arriver à une compréhension profonde des mesures en quantifiant les contributions énergétiques

par la simulation. Dans l'autre sens cela permet de valider les modèles moléculaires en testant des grandeurs thermodynamiques directement reliées à leurs champs de forces.

