

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

(Filière Molécules et Matière Condensée)

par

Sylvain COSTENOBLE

Ingénieur ENSCL

<p>MODELISATION DE LA COPRECIPITATION D'OXALATES MIXTES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM DANS LE CADRE DU RECYCLAGE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE : SOLUBILITE DES SOLUTIONS SOLIDES OXALATE</p>

Soutenue le 10 novembre 2009 devant la commission d'examen

Rapporteurs :	N. DACHEUX (ICSM) E. PLASARI (ENSIC Nancy)
Examineurs :	P. MOISY (CEA Marcoule) F. ABRAHAM (UCCS) Directeur de thèse S. GRANDJEAN (CEA Marcoule) A. TRIBOUT-MAURIZI (AREVA NC)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART ET ORIENTATIONS D'ETUDE	4
I. CONTEXTE INDUSTRIEL DE L'ETUDE	4
I.1. Description globale du procédé PUREX	4
I.2. Description de l'étape de conversion du plutonium	5
I.2.1. <i>Précipitation oxalique du plutonium(IV)</i>	<i>6</i>
I.2.2. <i>Calcination de l'oxalate de plutonium(IV)</i>	<i>7</i>
I.3. De la conversion à la coconversion : le procédé COEX™	8
I.3.1. <i>Coprécipitation oxalique de l'uranium(IV) et du plutonium(III)</i>	<i>9</i>
I.3.2. <i>Calcination de l'oxalate mixte d'uranium(IV) et de plutonium(III)</i>	<i>10</i>
I.4. Développement des procédés de coconversion pour les cycles du futur.....	11
II. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE LA PRECIPITATION	11
II.1. Equilibre entre cristal et solution : le produit de solubilité.....	12
II.2. Solubilité et équilibres en solution	14
II.3. Applications à la solubilité de l'oxalate de plutonium(IV)	14
II.4. Ecart à l'équilibre : notion de sursaturation	16
II.5. Nucléation	18
II.6. Croissance	20
II.7. Evolution de la suspension.....	21
II.8. Applications à la cinétique de précipitation de l'oxalate de plutonium(IV) ..	21
II.9. Conclusion partielle.....	23
III. THERMODYNAMIQUE ET COPRECIPITATION.....	23
III.1. Notion de coefficient de distribution.....	24
III.1.1. <i>La loi de BERTHELOT-NERNST.....</i>	<i>24</i>
III.1.2. <i>La loi de DOERNER-HOSKINS.....</i>	<i>25</i>
III.2. Loi d'action de masse pour la coprécipitation.....	27
III.3. Le modèle de LIPPMANN.....	28
III.4. Le modèle de THORSTENSON et PLUMMER.....	32
III.5. Discussion	36
III.6. Cas des solutions solides non-idéales	36
III.6.1. <i>Application au modèle de LIPPMANN</i>	<i>36</i>
III.6.2. <i>Application au modèle de THORSTENSON et PLUMMER.....</i>	<i>39</i>
III.7. Conclusion partielle.....	41
IV. DONNEES DE BASE DES SYSTEMES ETUDIES	42
IV.1. Propriétés oxydo-réductrices des actinides étudiés en milieu acide nitrique	42
IV.1.1. <i>L'uranium.....</i>	<i>42</i>
IV.1.2. <i>Le plutonium.....</i>	<i>43</i>

IV.1.3.	<i>L'américium</i>	44
IV.1.4.	<i>Particularité du mélange de plutonium et d'uranium en milieu acide nitrique</i>	44
IV.2.	Similitudes actinides/lanthanides	45
IV.2.1.	<i>Configuration électronique</i>	45
IV.2.2.	<i>Rayon ionique</i>	46
IV.2.3.	<i>Réactions de complexation</i>	49
IV.2.4.	<i>Comportement à la coprécipitation oxalique</i>	50
V.	CONCLUSION ET ORIENTATIONS D'ETUDES	51
V.1.	Positionnement	51
V.2.	Considérations expérimentales et orientations d'étude	52
V.2.1.	<i>Acquisitions expérimentales préliminaires</i>	52
V.2.2.	<i>Détermination et modélisation de la solubilité de la solution solide</i>	53
	BIBLIOGRAPHIE	55
CHAPITRE II : ACQUISITIONS EXPERIMENTALES		
PRELIMINAIRES		
60		
I.	DEFINITIONS DES CONDITIONS CHIMIQUES DE L'ETUDE	60
I.1.	Méthode de précipitation	60
I.2.	Réactifs	62
I.3.	Conditions expérimentales	63
I.4.	Résultats obtenus	64
I.4.1.	<i>Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X</i>	64
I.4.2.	<i>Caractérisation des poudres par microscopie électronique à balayage</i>	67
I.4.3.	<i>Evaluation de la composition de la solution solide</i>	68
I.5.	Conclusion partielle	73
II.	MISE EN PLACE D'UNE METHODE ANALYTIQUE ADAPTEE	74
II.1.	Propriétés acido-basiques du nitrate d'hydrazinium	75
II.2.	Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique	76
II.3.	Equilibres entre le néodyme(III) et l'acide oxalique	77
II.4.	Equilibres entre l'uranium(IV) et l'acide oxalique	79
II.4.1.	<i>Acquisition des spectres UV-visible</i>	80
II.4.2.	<i>Analyse chimométrique des spectres UV-visible</i>	82
II.4.3.	<i>Validation de la méthode analytique</i>	87
II.4.4.	<i>Comparaison et conclusion</i>	92
II.5.	Extension de la méthode à d'autres systèmes	93
II.5.1.	<i>Equilibres entre l'uranium(VI) et l'acide oxalique</i>	94
II.5.2.	<i>Equilibres entre le plutonium(IV) et l'acide oxalique</i>	97
III.	CONCLUSION	101
	BIBLIOGRAPHIE	103
CHAPITRE III : DETERMINATION ET MODELISATION DE LA		
SOLUBILITE DE LA SOLUTION SOLIDE		
106		
I.	ACQUISITIONS EXPERIMENTALES DES DONNEES DE SOLUBILITE	107

I.1. Mesures par précipitation	107
I.1.1. <i>Protocole expérimental</i>	107
I.1.2. <i>Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X</i>	108
I.1.3. <i>Evaluation de la composition de la solution solide.....</i>	109
I.1.4. <i>Mesures de solubilité.....</i>	111
I.2. Mesures par dissolution	116
I.2.1. <i>Protocole expérimental</i>	116
I.2.2. <i>Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X</i>	117
I.2.3. <i>Evaluation de la composition de la solution solide.....</i>	118
I.2.4. <i>Mesures de solubilité.....</i>	120
II. EVALUATION ET MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE L'OXALATE MIXTE HEXAGONAL	123
II.1. Etablissement des formules de base.....	124
II.2. Utilisation des données expérimentales pour le tracé du diagramme de LIPPMANN.....	126
II.2.1. <i>Définition des équilibres et des méthodes de calcul</i>	127
II.2.2. <i>Evaluation des variables</i>	129
II.2.3. <i>Modélisation du système</i>	132
III. ADAPTABILITE DU MODELE A D'AUTRES SYSTEMES DU TYPE U(IV)-An(III)	135
III.1. Protocole expérimental	136
III.2. Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X.....	138
III.3. Evaluation de la composition de la solution solide	139
III.4. Mesures de solubilité.....	140
III.5. Comparaison et analyses des résultats	143
III.6. Etablissement des formules de base.....	144
III.7. Tracé du diagramme de LIPPMANN à partir des données expérimentales....	145
III.8. Calcul des variables et comparaison avec le modèle existant.....	147
IV. CONCLUSION.....	149
BIBLIOGRAPHIE.....	151
<u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u>	<u>152</u>
Annexe 1 : Modèles relatifs aux calculs des coefficients d'activité en solution	156
Annexe 2 : Principe de la théorie unifiée de Königsberger et Gamsjäger	160
Annexe 3 : Matériels et méthodes expérimentales	164
Annexe 4 : Définitions des conditions de synthèse du pôle pur sans cation trivalent.	168
Annexe 5 : Affinement des paramètres de maille par « pattern matching ».....	176
Annexe 6 : Détermination et modélisation de la solubilité de Pu(C₂O₄)₂.6H₂O	178

Liste des figures

Figure 1 : Schéma simplifié du procédé PUREX [VAU-08].	5
Figure 2 : Schéma de principe du procédé continu de conversion oxalique du plutonium(IV) en oxyde à la Hague [GRA-08a].	6
Figure 3 : Environnement du métal (a) dans l'oxalate de plutonium(IV) et représentation de la structure (b) selon une projection dans le plan (010) [DUV-08] (en gris : les atomes de plutonium(IV) ; en jaune : les atomes de carbone ; en rose : les atomes d'oxygène ; en bleu : les molécules d'eau).	7
Figure 4 : Environnement du métal (a) dans l'oxyde de plutonium(IV) et arrangement structural (b) de type fluorine (en gris : les atomes de plutonium(IV) ; en rose : les atomes d'oxygène).	7
Figure 5 : Schéma simplifié du procédé COEX TM pour le traitement/recyclage du combustible nucléaire [GRA-08b].	8
Figure 6 : Illustration de la présence d'un site cristallographique mixte pour les oxalates du type U(IV)-Pu(III) (en gris : le site mixte U(IV)/Pu(III) ; en jaune : les atomes de carbone ; en rose : les atomes d'oxygène).	9
Figure 7 : Représentation de la structure mixte oxalate hexagonale selon une projection dans le plan (001) illustrant l'incorporation des cations monochargés dans l'édifice.	10
Figure 8 : Evolution de la concentration de plutonium(IV) en solution en fonction de la concentration d'acide oxalique et d'acide nitrique lors des mesures de solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) (T = 27°C) [MAN-61].	15
Figure 9 : Représentation des différents états de saturation d'une solution lors de la précipitation.	17
Figure 10 : Evolution de l'enthalpie libre de nucléation primaire homogène en fonction du rayon des nucléi [PUE-05].	19
Figure 11 : Cinétique de nucléation primaire de l'oxalate de plutonium(IV) à 50°C ([HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹ , R _N en m ⁻³ .s ⁻¹) [AND-99].	22
Figure 12 : Représentation schématique des différents processus de distribution des éléments lors de la coprécipitation [NAV-05].	26
Figure 13 : Exemple de diagramme de LIPPMANN pour une solution solide idéale.	30
Figure 14 : Exemple d'interprétation du diagramme de LIPPMANN.	31
Figure 15 : Illustration de l'état de saturation stoechiométrique sur un diagramme de LIPPMANN.	35
Figure 16 : Exemple de diagramme de LIPPMANN alyotropique dans le cas d'une solution solide régulière.	38
Figure 17 : Exemple de diagramme de LIPPMANN présentant un saut de miscibilité ; cas d'une solution solide non-idéale régulière.	39
Figure 18 : Exemple de diagramme de LIPPMANN présentant un saut de miscibilité ; cas d'une solution solide non-idéale régulière avec une représentation de l'état de saturation stoechiométrique.	40
Figure 19 : Potentiels d'oxydo-réduction normaux (/ESH) des couples de l'uranium en milieu 1M HClO ₄ (T = 25°C) [VIT-99].	43
Figure 20 : Potentiels d'oxydo-réduction normaux (/ESH) des couples du plutonium en milieu 1M HClO ₄ (T = 25°C) [VIT-99].	44

Figure 21 : Dispositif expérimental de coprécipitation oxalique.....	61
Figure 22 : Dispositif de réduction catalytique du nitrate d'uranyle utilisé par le laboratoire du SEPA de Bessines sur Gartempe (AREVA NC).....	62
Figure 23 : Identification des phases cristallines formées pour différentes concentrations d'acide nitrique ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de : (d) l'oxalate mixte hexagonal; (e) l'oxalate d'uranium hexahydraté $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
Figure 24 : Identification des phases cristallines formées pour différentes concentrations d'acide nitrique ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de : (d) l'oxalate mixte hexagonal; (e) l'oxalate d'uranium hexahydraté $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	65
Figure 25 : Représentation de la structure mixte oxalate hexagonale et orthorhombique selon une projection dans le plan (001) (a et b respectivement) et selon une projection dans le plan (100) (c et d respectivement).....	66
Figure 26 : Photographies obtenues au microscope électronique à balayage des oxalates mixtes hexagonaux d'uranium(IV) et de néodyme(III) en fonction des conditions chimiques de précipitation (T ambiante, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$	67
Figure 27 : Exemple de traitement des spectres d'absorption UV-visible par analyse factorielle pour la détermination des concentrations des espèces en solution ($l = 10 \text{ mm}$).	69
Figure 28 : Spectres UV-visible du réactif A (dilué 20 fois dans l'acide nitrique 1 mol.L^{-1}) et des eaux mères oxaliques suite à la précipitation dans différentes conditions chimiques d'un oxalate mixte U(IV)-Nd(III) hexagonal monophasé ($l = 10 \text{ mm}$)... ..	70
Figure 29 : Spectres UV-visible des eaux mères oxaliques suite à la précipitation dans différentes conditions chimiques d'un oxalate mixte U(IV)-Nd(III) hexagonal monophasé ($l = 10 \text{ mm}$).	71
Figure 30 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du rapport Nd/(U+Nd) [CHA-05].....	72
Figure 31 : Spectres UV-visible de l'uranium(IV) en fonction de $R = [\text{oxalate}]/[\text{U(IV)}]$ (T = 23°C, pH = 2,06) [MES-00].....	75
Figure 32 : Evolution des pKa de l'acide oxalique en fonction de la force ionique (en milieu NaCl) à une température de 25°C [KET-98].....	77
Figure 33 : Suivi spectrophotométrique de la complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate ($[\text{U(IV)}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $l = 50 \text{ mm}$, T ambiante) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) 0; (b) $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; (h) $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; (i) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	81
Figure 34 : Evolution du logarithme des valeurs propres normalisées à 1 en fonction du nombre de spectres (traitement EFA).....	83
Figure 35 : Spectres étalons des espèces U^{4+} , $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$, $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{aq})$ et $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	85
Figure 36 : Evolution des constantes de complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate en fonction du nombre de spectres (a) et des gammes spectrales étudiées (b) pour le calcul des incertitudes.	86
Figure 37 : Suivi de la concentration totale d'uranium en fonction du temps de contact entre la phase $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et la solution de dissolution ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{tot}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	88

- Figure 38 : Vérification de la stabilité de la phase cristalline en fonction des conditions du milieu de dissolution ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $0,011 \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $0,051 \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $0,101 \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (h) $0,352 \text{ mol.L}^{-1}$; (i) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; (j) $0,602 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec (k) le diffractogramme de la phase solide initiale. 89
- Figure 39 : Exemple d'analyse factorielle des spectres UV-visible lors de l'étude de solubilité de l'oxalate $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{tot}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 50 \text{ mm}$). 90
- Figure 40 : Comparaison des concentrations d'uranium(IV) mesurées lors des études de dissolution de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (●) avec le modèle établi (—) ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante). 91
- Figure 41 : Suivi spectrophotométrique de la complexation de l'uranium(VI) avec les ions oxalate ($[\text{U}(\text{VI})] = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $l = 50 \text{ mm}$) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) 0 ; (b) $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $0,024 \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$; (h) $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; (i) $0,48 \text{ mol.L}^{-1}$; (j) $0,70 \text{ mol.L}^{-1}$ 94
- Figure 42 : Spectres étalons des espèces UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (aq) et $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante). 95
- Figure 43 : Montage mis en place en boîte à gants pour l'analyse par spectrophotométrie UV-visible de solutions contenant du plutonium. 98
- Figure 44 : Suivi spectrophotométrique de la complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate ($[\text{Pu}(\text{IV})] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $l = 40 \text{ mm}$, T ambiante) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) 0 ; (b) $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (h) $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (i) $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (j) $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (k) $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (l) $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (m) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ 99
- Figure 45 : Suivi spectrophotométrique de la complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate ($[\text{Pu}(\text{IV})] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $l = 40 \text{ mm}$, T ambiante) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ 99
- Figure 46 : Spectres étalons des espèces Pu^{4+} , $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (aq) et $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante). 100
- Figure 47 : Contrôle des phases cristallines formées pour différents rapports de concentration $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_A$ dans la charge : (a) $(10,7 \pm 0,4) \%$; (b) $(20,5 \pm 0,6) \%$; (c) $(29,6 \pm 0,8) \%$; (d) $(38,6 \pm 1,1) \%$; (e) $(46,0 \pm 1,3) \%$; (f) $(49,9 \pm 1,5) \%$; par comparaison avec le diffractogramme théorique de (g) l'oxalate mixte de structure hexagonale. 108
- Figure 48 : Spectres UV-visible des eaux mères oxaliques obtenus suite à la précipitation de $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5,n}\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour : (a) $x = 0,11$; (b) $x = 0,21$; (c) $x = 0,30$; (d) $x = 0,38$; (e) $x = 0,45$; (f) $x = 0,50$ ($l = 50\text{mm}$). 111
- Figure 49 : Analyse factorielle du spectre UV-visible des eaux mères oxaliques suite à la précipitation de $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,78}\text{U}_{0,62}\text{Nd}_{0,38}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5,n}\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 50\text{mm}$). 112
- Figure 50 : Variations des concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III) en fonction du taux d'incorporation de néodyme(III) dans la solution solide suite à la synthèse de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5,n}\text{H}_2\text{O}$ 113

- $x\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante)..... 113
- Figure 51 : Evolution du rapport des concentrations $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_{\text{EMO}}$ dans les eaux mères oxaliques en fonction du rapport $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_{\text{solide}}$ dans la solution solide suite à la coprécipitation oxalique du système $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante)..... 115
- Figure 52 : Contrôle de la stabilité de la phase cristalline $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,60}(\text{H}_3\text{O})_{0,40}\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ en fonction du temps de contact avec le milieu de dissolution ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) 1 minute ; (b) 5 minutes ; (c) 30 minutes ; (d) 60 minutes par comparaison avec le diffractogramme théorique de (g) l'oxalate mixte de structure hexagonale. 117
- Figure 53 : Contrôle de la stabilité des phases cristallines de formule $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ pour un temps de contact de deux jours ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) (a) $x = 0$; (b) $x = 0,30$; (c) $x = 0,38$; (d) $x = 0,45$ par comparaison avec le diffractogramme théorique de (e) l'oxalate mixte de structure hexagonale..... 118
- Figure 54 : Exemple d'analyse factorielle de spectre UV-visible d'une solution de dissolution ($x = 0,45$) après un temps de contact avec le milieu d'étude de 50 minutes ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 50\text{mm}$)..... 120
- Figure 55 : Suivi de la concentration de néodyme(III) en solution lors de la dissolution des oxalates mixtes de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) $x = 0,30$; (b) $x = 0,38$; (c) $x = 0,45$ 121
- Figure 56 : Suivi de la concentration d'uranium(IV) en solution lors de la dissolution des oxalates mixtes de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) $x = 0,30$; (b) $x = 0,38$; (c) $x = 0,45$; (d) $x = 0$ 121
- Figure 57 : Comparaison des concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III) en solution en fonction du taux d'incorporation de néodyme(III) dans la solution solide et de la méthode d'acquisition de la solubilité de l'oxalate mixte hexagonal ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante)..... 122
- Figure 58 : Comparaison des solidus et solutus théoriques (cas de la solution solide idéale) et expérimentaux du diagramme de LIPPMANN pour la solution solide $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante)..... 133
- Figure 59 : Comparaison des diagrammes de LIPPMANN tracés en fonction du modèle d'idéalité pris en compte pour la solution solide $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante)..... 134
- Figure 60 : Spectres UV-visible (a) de la solution mère de plutonium(IV) en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} ; (b) de la solution mère de plutonium(III) après réduction ; (c) d'une solution étalon de plutonium(III) en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} ($l = 10 \text{ mm}$). 136
- Figure 61 : Analyse factorielle des charges d'actinides ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) $\text{Pu(III)}/(\text{U}+\text{Pu(III)})_{\text{A}} = 10 \%$; (b) $\text{Pu(III)}/(\text{U}+\text{Pu(III)})_{\text{A}} = 29 \%$; (c) $\text{Pu(III)}/(\text{U}+\text{Pu(III)})_{\text{A}} = 45 \%$; (d) $\text{Am(III)}/(\text{U}+\text{Am(III)})_{\text{A}} = 10 \%$ 137

- Figure 62 : Contrôle des phases cristallines formées pour différents rapports de concentration $An(III)/(U+An(III))_A$ dans la charge (a) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = (9,5 \pm 0,8) \%$; (b) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = (30,6 \pm 2,5) \%$; (c) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = (44,6 \pm 3,8) \%$; (d) $Am(III)/(U+Am(III))_A = (10,5 \pm 0,9) \%$; par comparaison avec le diffractogramme théorique de (e) l'oxalate mixte de structure hexagonale..... 138
- Figure 63 : Exemple d'analyse factorielle du spectre UV-visible des eaux mères oxaliques du système $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,84}U_{0,56}Pu(III)_{0,44}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) ($l = 40\text{mm}$). 141
- Figure 64 : Spectre UV-visible des eaux mères oxaliques ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 40 \text{ mm}$) pour (a) $Pu(III)/(U+Pu(III))_{solide} = (8,8 \pm 0,4) \%$; (b) $Pu(III)/(U+Pu(III))_{solide} = (29,7 \pm 1,8) \%$; (c) $Pu(III)/(U+Pu(III))_{solide} = (43,8 \pm 1,6) \%$; (d) $Am(III)/(U+Am(III))_{solide} = (10,7 \pm 0,5)\%$ 142
- Figure 65 : Comparaison des modèles de solidus et solutus (cas de la solution solide idéale) avec les données expérimentales du diagramme de LIPPMANN pour la solution solide $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}An_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ ($An = Pu(III)$ et $Am(III)$)($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante)..... 149
- Figure 66 : Identification des phases cristallines formées pour différentes concentrations de nitrate d'hydrazinium ($[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[N_2H_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[N_2H_5^+] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $[N_2H_5^+] = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (e) l'oxalate mixte hexagonal ; (f) l'oxalate d'uranium hexahydraté $U(C_2O_4)_2,6H_2O$ 169
- Figure 67 : Identification des phases cristallines formées pour différentes conditions chimiques de précipitation ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) $[N_2H_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[N_2H_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[N_2H_5^+] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $[N_2H_5^+] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (e) l'oxalate mixte hexagonal ; (f) l'oxalate d'uranium hexahydraté $U(C_2O_4)_2,6H_2O$ 170
- Figure 68 : Evolution de la proportion de la phase $(N_2H_5,H_3O)U(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ en fonction de l'excès oxalique et de la concentration d'ions hydrazinium dans le milieu de précipitation..... 171
- Figure 69 : Dispositif expérimental pour la purification de la solution d'uranium(IV) (a) élution de la solution d'uranium(IV) le long de la colonne ; (b) récupération de cette solution purifiée après lavage..... 173
- Figure 70 : Identification des phases cristallines formées ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) avec (a) la solution initiale d'uranium(IV) ; (b) avec la solution d'uranium(IV) purifiée sur colonne par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (c) l'oxalate mixte hexagonal ; (d) l'oxalate d'uranium hexahydraté $U(C_2O_4)_2,6H_2O$ 173
- Figure 71 : Identification des phases cristallines formées ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour (a) $[N_2H_5^+] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[N_2H_5^+] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (c) l'oxalate mixte hexagonal ; (d) l'oxalate d'uranium hexahydraté $U(C_2O_4)_2,6H_2O$ 174
- Figure 72 : Comparaison des concentrations totales de plutonium(IV) $[Pu(IV)]_{tot}$ mesurées lors des études de solubilité de $Pu(C_2O_4)_2,6H_2O$ (●) avec le modèle établi (—) ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante). 181

Liste des tableaux

Tableau 1 : Configuration électronique des lanthanides et des actinides.....	46
Tableau 2 : Quelques rayons ioniques des lanthanides et actinides ([SHA-76], [DAV-86]) en fonction du nombre de coordination (NC).....	48
Tableau 3 : Constantes de complexation d'actinides(III) et de lanthanides(III) avec les ions oxalate tirées de la littérature.	49
Tableau 4 : Contrôle des rapports de concentration Nd/(U+Nd) dans la charge (réactif A) avant la coprécipitation oxalique.	69
Tableau 5 : Rapport molaire Nd/(U+Nd) des oxalates mixtes hexagonaux déterminé par dissolution en fonction des conditions chimiques de précipitation (T ambiante, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).	72
Tableau 6 : Rapport molaire Nd/(U+Nd) des oxalates mixtes hexagonaux déterminé par affinement des paramètres de maille en fonction des conditions chimiques de précipitation (T ambiante, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).	73
Tableau 7 : Validation des mesures de concentration du néodyme(III) par spectrophotométrie UV-visible.	78
Tableau 8 : Récapitulatif des constantes apparentes de complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	85
Tableau 9 : Comparaison des concentrations d'uranium mesurées par analyse factorielle des spectres UV-visible et par colorimétrie lors de l'étude de solubilité de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).	90
Tableau 10 : Récapitulatif des constantes apparentes de complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate et du produit de solubilité apparent de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	92
Tableau 11 : Comparaison des constantes de réaction pour le système U(IV)-acide oxalique obtenues dans les conditions : (a) $[HCl] = (0-3) \text{ mol.L}^{-1}$, température non précisée ; (b) $[HClO_4] = 0,1005 \text{ mol.kg}^{-1}$, T = 25°C ; (c) $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante ; (d) $[HClO_4] = 0,735 \text{ mol.kg}^{-1}$, T = 25°C ; (e) $[Na_2(C_2O_4)] = 0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$, T = 20°C ; (f) $[HCl] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(NH_4)_2(C_2O_4)] = (0,07-0,241) \text{ mol.L}^{-1}$, température non précisée.....	93
Tableau 12 : Comparaison des constantes de complexation estimées par chimométrie pour le système U(VI)-acide oxalique avec quelques données de la littérature.	96
Tableau 13 : Comparaison des constantes de complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate en milieu nitrique 1 mol.L^{-1}	101
Tableau 14 : Contrôle des rapports de concentration Nd/(U+Nd) dans la charge (réactif A) avant la coprécipitation oxalique.....	107
Tableau 15 : Détermination du rapport $Nd/(U+Nd)_{solide}$ dans les composés de référence par dissolution dans l'acide nitrique 8 mol.L^{-1}	109
Tableau 16 : Détermination de la composition des composés de référence par dissolution dans l'acide nitrique 8 mol.L^{-1}	110
Tableau 17 : Mesures des concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III) en fonction du taux d'incorporation de néodyme(III) dans la solution solide suite à la synthèse	

de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5,n}\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	113
Tableau 18 : Comparaison des rapports Nd/(U+Nd) dans la solution solide avant et après les mesures de solubilité par dissolution (temps de contact de 50 minutes, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	119
Tableau 19 : Comparaison des rapports $(\text{N}_2\text{H}_5/\text{U})$ dans la solution solide avant et après les mesures de solubilité par dissolution (temps de contact de 50 minutes, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	119
Tableau 20 : Récapitulatif des équilibres pris en compte pour le calcul des concentrations élémentaires des espèces pour l'établissement du diagramme de LIPPMANN. ...	127
Tableau 21 : Estimation des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-néodyme(III) de structure hexagonale par précipitation ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle.....	130
Tableau 22 : Estimation des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-néodyme(III) de structure hexagonale par dissolution ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle.....	130
Tableau 23 : Contrôle des rapports de concentration $\text{An(III)}/(\text{U}+\text{An(III)})_{\text{A}}$ dans la charge d'actinides (réactif A) avant la coprécipitation oxalique.	137
Tableau 24 : Détermination du rapport $\text{An(III)}/(\text{U}+\text{An(III)})_{\text{solide}}$ dans les composés coprécipités par dissolution dans l'acide nitrique 8 mol.L^{-1}	139
Tableau 25 : Récapitulatif des espèces prises en compte pour l'analyse factorielle des spectres UV-visible des eaux mères oxaliques des systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III).....	142
Tableau 26 : Comparaison des mesures de concentrations totales pour les systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III) avec celles du système simulant uranium(IV)-néodyme(III) ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	143
Tableau 27 : Récapitulatif des équilibres pris en compte pour le calcul des concentrations élémentaires des espèces en vue de l'établissement du diagramme de LIPPMANN pour les systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III)....	146
Tableau 28 : Estimation des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-plutonium(III) et d'uranium(IV)-américium(III) de structure hexagonale par précipitation ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle de solubilité.....	147
Tableau 29 : Rappel des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-néodyme(III) de structure hexagonale par précipitation ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle de solubilité.	148
Tableau 30 : Comparaison des concentrations de plutonium mesurées par analyse factorielle des spectres UV-visible et par oxydation par le Ce(IV) lors de l'étude de solubilité de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	179
Tableau 31 : Récapitulatif et comparaison des constantes apparentes de complexation de plutonium(IV) avec les ions oxalate et du produit de solubilité apparent de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).....	181

Introduction Générale

Actuellement, le parc électronucléaire français est constitué de réacteurs à eau pressurisée qui utilisent comme combustible l'oxyde d'uranium UO_2 ou un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium appelé combustible MOX (Mixed OXide). Le plutonium de ce mélange d'oxydes provient des étapes du traitement/recyclage du combustible nucléaire. Ces étapes de recyclage du plutonium, intégrées dans le cycle du combustible, présentent des avantages et des bénéfices indéniables. Ces opérations de traitement permettent non seulement la diminution du volume et de la radiotoxicité des déchets ultimes mais également l'économie des ressources en minerai d'uranium.

Mis en œuvre industriellement par AREVA NC dans les usines UP2 et UP3 de La Hague, le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) permet ainsi de valoriser le plutonium provenant du traitement du combustible usé. Suite à des étapes d'extraction liquide-liquide, le plutonium est séparé des autres actinides puis soumis, à la fin de ce traitement, à une opération de conversion oxalique permettant l'élaboration de l'oxyde PuO_2 . Lors de cette étape, un précurseur oxalate de formule $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ est synthétisé puis calciné afin d'obtenir l'oxyde. Ce dernier est, enfin, ajouté à de l'oxyde d'uranium dans l'usine MELOX de Marcoule, selon un procédé de mélange et de cobroyage des poudres, pour produire le combustible MOX.

Les nouveaux concepts de traitement/recyclage du combustible à l'étude pour les nouvelles générations d'usine s'appuient notamment sur le retour d'expérience du procédé PUREX. Ainsi, le procédé COEXTM, proposé par le CEA et AREVA pour ses nouveaux projets d'usine, se base sur un mode de cogestion de l'uranium et du plutonium. Celui-ci permet, *in fine*, d'obtenir des poudres d'oxydes mixtes de ces deux actinides, homogènes en composition, et ainsi d'accroître la résistance à la prolifération et d'améliorer potentiellement les performances du combustible. Au niveau de l'étape finale du procédé, une voie de référence s'est imposée : la coconversion oxalique. Au cours de cette opération, l'uranium et le plutonium coprécipitent avec l'acide oxalique dans une même phase cristalline, suivant des opérations de génie chimique technologiquement connues, formant une solution solide oxalate. Cet oxalate dit mixte est de structure hexagonale et de formule $(N_2H_5, H_3O)_{1+x}U(IV)_{1-x}Pu(III)_x(C_2O_4)_{2,5}, nH_2O$. Après l'étape de calcination, un oxyde mixte

$(U,Pu)O_2$ est produit ; son homogénéité de composition est assurée par les propriétés de solution solide de l'oxalate.

A terme, cette meilleure utilisation des ressources provenant du traitement/recyclage du combustible utilisé pourrait être associée à une gestion optimisée des actinides mineurs avec un procédé de coconversion similaire.

La modélisation de la coprécipitation oxalique constitue une étape importante pour une meilleure compréhension et une exploitation plus flexible du procédé de coconversion. Cette compréhension, associée à l'appréhension précise des phénomènes de précipitation et des propriétés des poudres synthétisées (par exemple, la granulométrie), repose sur l'évaluation de la sursaturation. La sursaturation est désignée comme la force motrice de la réaction ; elle influence les lois cinétiques des différents mécanismes de précipitation (nucléation et croissance cristallines, agglomération...). Cette fonction caractérise la déviation du système par rapport à son état d'équilibre thermodynamique. Afin d'établir précisément la sursaturation, il est donc indispensable, au préalable, de définir cet état. Cela passe par une connaissance de la constante d'équilibre associée à la réaction de précipitation : le produit de solubilité. Expérimentalement, le produit de solubilité peut être évalué au travers de mesures de solubilité. Néanmoins, à l'heure actuelle, seuls des rendements de coprécipitation ont été évalués pour les oxalates mixtes et aucune donnée de solubilité n'a été strictement mesurée.

La présente étude a donc pour objectif de déterminer la solubilité de la solution solide oxalate $(N_2H_5,H_3O)_{1+x}U(IV)_{1-x}Pu(III)_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ de structure hexagonale, précurseur de l'oxyde. Elle vise, à partir des résultats expérimentaux, à la mise en place d'un modèle permettant de décrire les propriétés thermodynamiques de ce système original, liées à la réaction de coprécipitation.

Le présent document s'articule autour de trois grands chapitres traduisant la démarche progressive adoptée pour construire la base de la modélisation de cette opération de coprécipitation oxalique.

Le premier chapitre est consacré à une description de l'état des connaissances afin de définir les orientations de l'étude. Après un bilan sur le contexte industriel et le positionnement de ce travail, les aspects théoriques liés à la **précipitation** sont détaillés et associés à la modélisation de cette opération. Ils sont alors étendus à l'opération de **coprécipitation** afin d'introduire les concepts rattachés aux propriétés des **solutions solides** en équilibre avec une phase aqueuse. Enfin, certains principes de base sur les propriétés des

actinides et des lanthanides sont analysés dans le but de justifier les choix et orientations de ce travail.

Le deuxième chapitre résume les acquisitions expérimentales préliminaires pour la détermination des données essentielles de solubilité de l'oxalate mixte. En raison des contraintes liées à sa manipulation, le plutonium(III) est simulé, dans un premier temps, par un élément non radioactif aux propriétés de coordination proches : le néodyme(III). Des essais de coprécipitation sont d'abord présentés afin de définir les conditions chimiques les plus adéquates à cette étude. Les analyses des spectres UV-visible des solutions initiales et des filtrats ainsi que les caractérisations de la structure cristalline et de la composition de la solution solide sont interprétées dans cette partie. Ensuite, pour le milieu choisi, un bilan des équilibres et un recensement des constantes de réaction associées sont réalisés. Ce bilan amène à déterminer, par une approche chimométrique, les spectres UV-visible étalons des complexes oxalate d'uranium(IV), d'uranium(VI) et de plutonium(IV) en solution et à évaluer les constantes de complexation dans les conditions de l'étude.

Le troisième chapitre vise à mesurer la solubilité de l'oxalate mixte pour le système uranium(IV)-néodyme(III) à partir de la méthodologie et des conclusions des parties précédentes. L'analyse des mesures réalisées permet de proposer un modèle thermodynamique adapté à ce système qui décrit l'évolution du produit de solubilité de la solution solide en fonction de sa composition. Ce modèle est alors étendu, au moyen de données de solubilité acquises, au système d'intérêt uranium(IV)-plutonium(III) et aux actinides mineurs au travers du coprécipité uranium(IV)-américium(III), avant de tirer les conclusions relatives à la globalité de cette étude.

L'étude décrite dans ce document est effectuée dans le cadre d'une thèse CTCI CEA-AREVA NC dirigée par le Professeur Francis ABRAHAM (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille) et encadrée au CEA par Stéphane GRANDJEAN (Laboratoire de Chimie des Actinides). L'ensemble des données a été acquis dans l'installation ATALANTE du CEA Marcoule (Direction de l'Energie Nucléaire).

Chapitre I : Etat de l'art et orientations d'étude

L'augmentation de la demande énergétique et les efforts réalisés vers la réduction des rejets de CO₂ amènent de nombreux pays à se tourner vers l'énergie nucléaire. Celle-ci présente, en effet, de nombreux atouts pour répondre de manière satisfaisante aux problématiques liées aux ressources et à l'environnement.

Mais le recours à l'énergie nucléaire comme source d'électricité nécessite de porter un intérêt particulier aux opérations de traitement des combustibles déchargés des réacteurs nucléaires ; la nature de ces opérations dépend du type de combustible utilisé. Cela s'applique, en particulier, aux évolutions pour les systèmes du futur pour lesquels un recyclage plus poussé est avancé.

A l'heure actuelle, le parc électronucléaire français est constitué uniquement de réacteurs à eau pressurisée utilisant des oxydes à base d'uranium ou d'uranium et de plutonium comme combustible. Industriellement, la voie PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction), aujourd'hui exploitée par AREVA dans les usines UP2 et UP3 de La Hague, permet le traitement du combustible déchargé.

Cette première partie de l'étude vise, tout d'abord, à présenter synthétiquement le contexte industriel et le procédé PUREX. Les évolutions de ce dernier, avec le procédé COEXTM, vont amener à préciser les objectifs de la thèse, les données de la littérature permettant alors de définir les orientations de ce travail.

I. CONTEXTE INDUSTRIEL DE L'ETUDE

I.1. Description globale du procédé PUREX

Le procédé PUREX se compose de plusieurs étapes schématisées sur la figure 1.

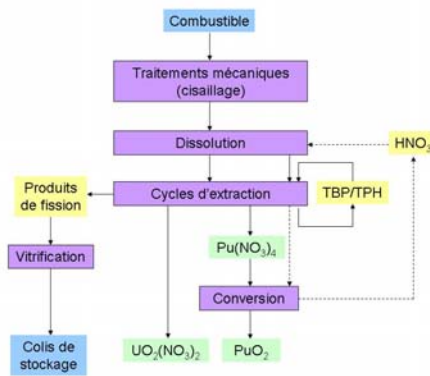


Figure 1 : Schéma simplifié du procédé PUREX [VAU-08].

Dans une première étape, le combustible irradié subit des opérations de cisailage pour séparer la gaine du reste du combustible. Ce dernier est alors dissous en milieu nitrique afin de faire passer les différents éléments (dont l'uranium et le plutonium) en solution. Des cycles d'extraction/dés extraction de l'uranium et du plutonium par le phosphate de tri-n-butyle (TBP) dans le TétraPropylèneHydrogéné (TPH) permettent ensuite de séparer l'uranium (qui est récupéré sous forme de nitrate d'uranyle), des produits de fission (qui sont vitrifiés pour leur entreposage) et du plutonium. Ce dernier est traité sous forme de nitrate de plutonium(IV) avant sa **conversion**, étape d'intérêt dans le cadre de cette étude. La conversion finalise l'opération de traitement par la production de la principale matière recyclée, le PuO_2 .

I.2. Description de l'étape de conversion du plutonium

La conversion du plutonium(IV) correspond au passage quantitatif de cet actinide initialement en solution vers une phase solide. Afin d'obtenir un produit fini sous forme d'une poudre de PuO_2 conditionnée, un procédé fonctionnant en continu est utilisé dans les ateliers R4 et T4 de La Hague. Celui-ci est représenté sur la figure 2.

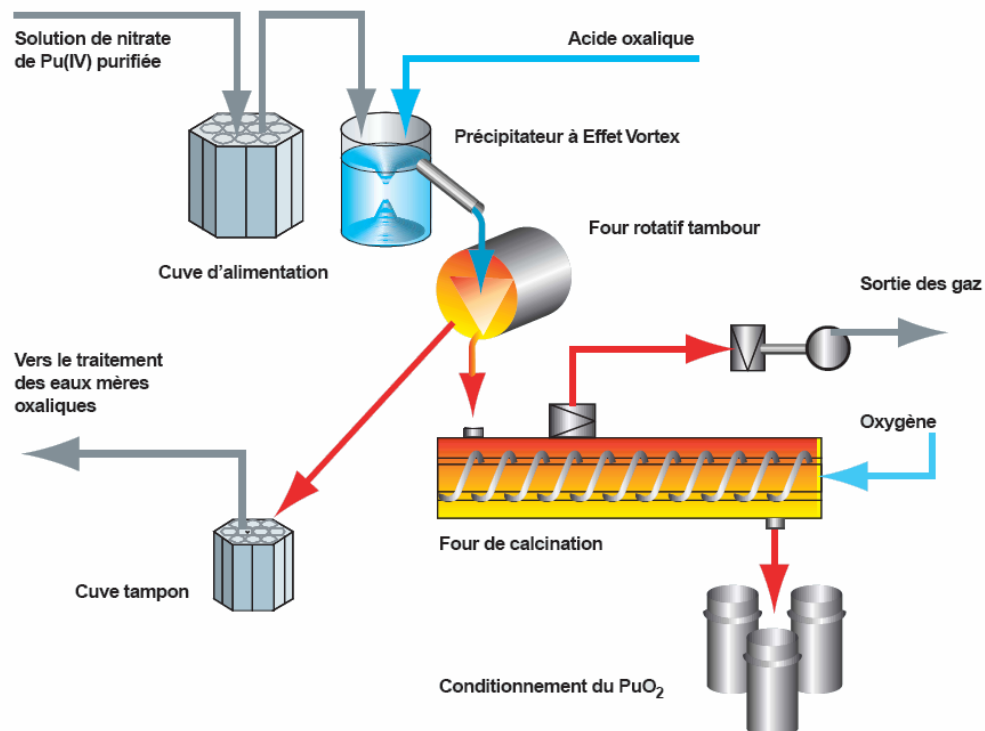
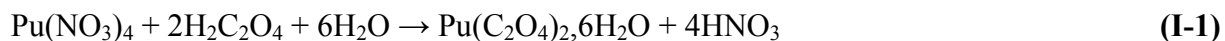


Figure 2 : Schéma de principe du procédé continu de conversion oxalique du plutonium(IV) en oxyde à la Hague [GRA-08a].

Ces étapes peuvent être matérialisées par une succession de deux opérations chimiques : la précipitation oxalique du plutonium(IV) et la calcination de l'oxalate de plutonium(IV).

I.2.1. Précipitation oxalique du plutonium(IV)

Au départ, la solution de nitrate de plutonium(IV) est mélangée à de l'acide oxalique dans un réacteur à effet vortex. Ceci entraîne la réaction de **précipitation oxalique du plutonium(IV)** suivant l'équation I-1 :



Le plutonium(IV), dans cette structure monoclinique (groupe d'espace : C2/m), est en coordinance huit (voir figure 3 a), connecté par quatre anions oxalate bidentates [DUV-08].

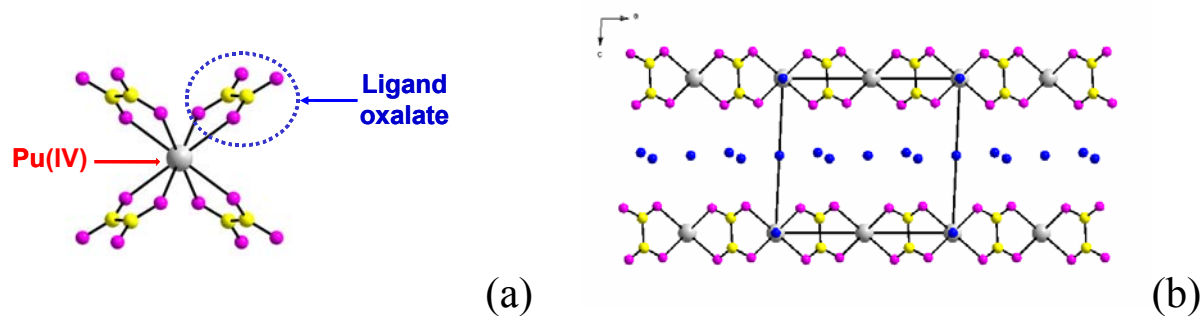


Figure 3 : Environnement du métal (a) dans l'oxalate de plutonium(IV) et représentation de la structure (b) selon une projection dans le plan (010) [DUV-08] (en gris : les atomes de plutonium(IV) ; en jaune : les atomes de carbone ; en rose : les atomes d'oxygène ; en bleu : les molécules d'eau).

Ces ligands relient chaque cation tétravalent à quatre autres atomes de Pu(IV) voisins formant, de cette manière, des cycles quasi carrés dont l'assemblage aboutit à des feuillets électriquement neutres parallèles au plan (001). Les molécules d'hydratation sont situées dans et entre les feuillets assurant la cohésion du réseau cristallin (figure 3b).

1.2.2. Calcination de l'oxalate de plutonium(IV)

Le solide ainsi formé est évacué par la surverse du précipitateur jusqu'à sa filtration dans un filtre rotatif à tambour. L'oxalate de plutonium est ensuite introduit en continu dans un four de calcination pour produire, sous air, l'oxyde de plutonium suivant la réaction globale I-2 :



L'oxyde de plutonium (groupe d'espace : Fm3m) présente une structure de type fluorine (CaF₂). Une illustration de l'environnement du plutonium et de l'arrangement structural est représentée sur la figure 4. Les atomes de plutonium(IV) forment un sous réseau cubique à faces centrées dans lequel les anions O²⁻ occupent tous les sites tétraédriques.

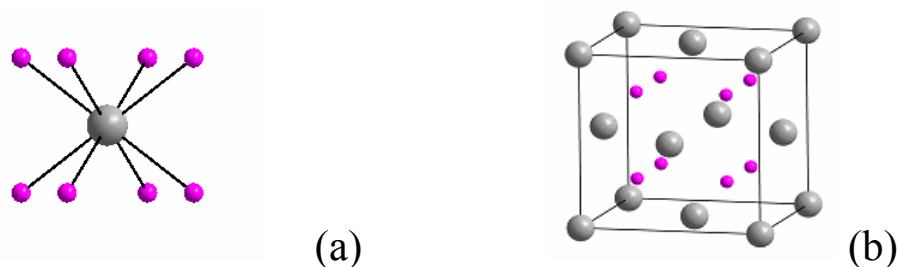


Figure 4 : Environnement du métal (a) dans l'oxyde de plutonium(IV) et arrangement structural (b) de type fluorine (en gris : les atomes de plutonium(IV) ; en rose : les atomes d'oxygène).

Cet oxyde est enfin envoyé à l'usine MELOX de Marcoule afin d'élaborer, suite à des étapes de mélange et de cobroyage avec de l'oxyde d'uranium, le combustible MOX.

I.3. De la conversion à la coconversion : le procédé COEXTM

Des solutions sont actuellement envisagées pour permettre une évolution des procédés de traitement/recyclage du combustible usé dans le cadre des nouveaux concepts pour les systèmes du futur. Par une adaptation directe du procédé PUREX, COEXTM (figure 5) constitue une avancée, accessible dès à présent à l'échelle industrielle, vers la gestion groupée de l'uranium et du plutonium. Ce procédé permet notamment de répondre de manière optimisée aux exigences de non-prolifération.

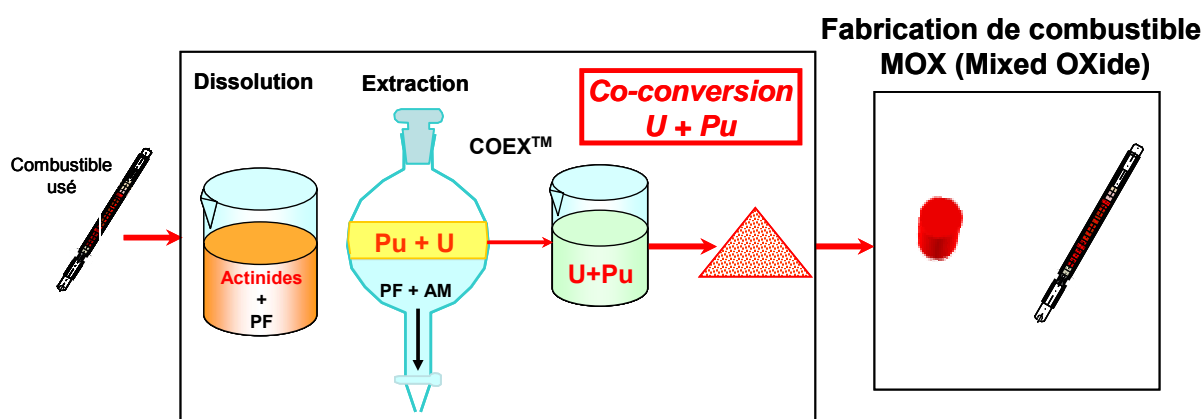


Figure 5 : Schéma simplifié du procédé COEXTM pour le traitement/recyclage du combustible nucléaire [GRA-08b].

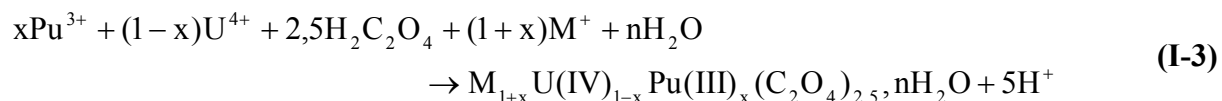
Au niveau de l'étape de conversion, ce procédé implique une gestion conjointe des deux actinides. Le CEA, avec AREVA NC, a exploré les différentes voies menant à la « **coconversion** » ([CHA-96], [GRA-00]) permettant ainsi d'éviter l'étape de cobroyage de poudres d'oxydes séparées.

Au travers d'études préliminaires ([CHA-96], [THE-99], [MES-00]), la possibilité d'étendre la conversion oxalique du plutonium(IV) (technologie semblable) à la coconversion des deux actinides d'intérêt est apparue la plus prometteuse [GRA-02]. Au cours d'une R&D expérimentale conséquente menée pendant dix ans dans l'installation ATALANTE, une voie de référence s'est imposée : **la coconversion oxalique du type U(IV)-Pu(III)** ([GRA-01a], [GRA-05]).

L'avantage majeur de cette évolution du procédé repose donc sur des **opérations de génie chimique analogues à la conversion oxalique du plutonium(IV)**.

I.3.1. Coprécipitation oxalique de l'uranium(IV) et du plutonium(III)

Dans une première étape, le transfert quantitatif (rendement supérieur à 99 %) de l'uranium(IV) et du plutonium(III) vers la phase solide se fait par **coprécipitation oxalique** suivant la réaction :



L'innovation réside dans l'obtention d'une phase oxalate différente de celle obtenue lors de la précipitation oxalique du plutonium(IV). Ainsi, un oxalate dit **mixte** de formule $\text{M}_{1+x}\text{U(IV)}_{1-x}\text{Pu(III)}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ (M représentant un cation monochargé) est formé dans ces conditions. Pour des raisons de commodité pour la modélisation, la formule $\text{M}_{1+x}\text{U(IV)}_{1-x}\text{Pu(III)}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ est utilisée dans la suite de ce travail par rapport à l'écriture classique $\text{M}_{2+x}\text{U(IV)}_{2-x}\text{Pu(III)}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_5, n\text{H}_2\text{O}$.

De **structure hexagonale** (groupe d'espace : $\text{P6}_3/\text{mmc}$), l'oxalate possède des propriétés originales ([CHA-05a], [CHA-08]). En effet, le composé présente un **site cristallographique mixte** pouvant accueillir à la fois l'uranium au degré d'oxydation IV et le plutonium au degré d'oxydation III (figure 6). Dans cette structure, l'ion actinide est entouré de dix atomes d'oxygène issus de cinq ligands oxalate bidentates.

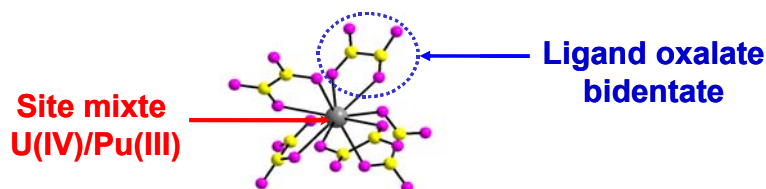


Figure 6 : Illustration de la présence d'un site cristallographique mixte pour les oxalates du type U(IV)-Pu(III) (en gris : le site mixte U(IV)/Pu(III) ; en jaune : les atomes de carbone ; en rose : les atomes d'oxygène).

Néanmoins, le remplacement d'un cation de charge + 4 par un autre cation de charge + 3 entraîne un déséquilibre au niveau de l'électroneutralité qui doit être compensé. De ce fait, des **cations monochargés** viennent s'insérer dans les cavités de l'édifice. Dans le cas de la série hexagonale, l'arrangement tridimensionnel de type « nid d'abeille » libère des tunnels hexagonaux parallèles à l'axe c dans lesquels viennent se placer les cations monochargés ainsi que les molécules d'eau libres désordonnées sur plusieurs sites (figure 7).

Cations monochargés et molécules d'eau liées

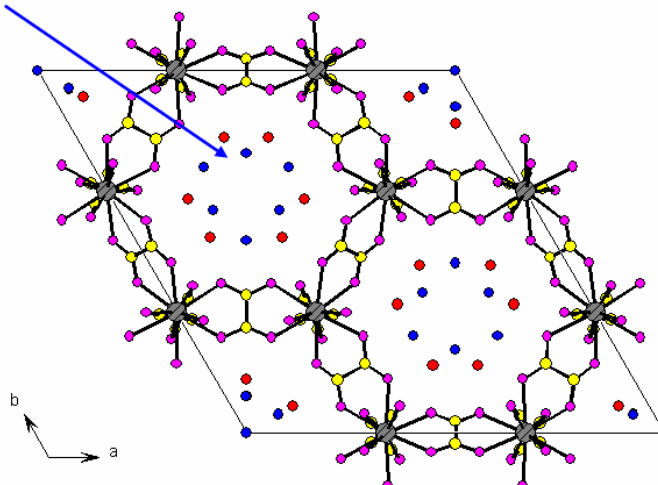


Figure 7 : Représentation de la structure mixte oxalate hexagonale selon une projection dans le plan (001) illustrant l'incorporation des cations monochargés dans l'édifice.

Cette caractéristique, illustrant la formation d'un **oxalate mixte monphasé**, assure ainsi une répartition homogène des actinides au sein de la structure. Ce composé peut être désigné comme une **solution solide** car ce solide monphasé peut permettre l'incorporation de plutonium(III) à différentes teneurs dans la même structure cristalline. Le taux d'incorporation joue cependant sur les paramètres de maille du composé, ceux-ci évoluant linéairement en fonction de x suivant la loi de Vegard [VEG-21].

Remarque : D'autres oxalates mixtes, de structures triclinique et quadratique, ont également été mis en évidence lors de l'établissement de la base de données structurale ([CHA-05a], [CHA-05b], [CHA-06]). Ces composés de formule $M_{1-x}[An(III)_{1-x}An(IV)_x(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O]$ présentent les mêmes propriétés originales de substitution (sauf qu'ici un actinide(III) est remplacé par un actinide(IV)). A l'heure actuelle, pour ces familles, seuls les composés de structure quadratique [CHA-07] ont été synthétisés pour des systèmes à base d'actinides(III) et d'actinides(IV).

1.3.2. Calcination de l'oxalate mixte d'uranium(IV) et de plutonium(III)

La calcination de cet oxalate mixte d'uranium(IV) et de plutonium(III) est réalisée sous atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation de l'uranium tétravalent. Cette opération permet de produire en une seule étape un **oxyde mixte** de type $(U,Pu)O_2$ à partir du retour d'expérience de la conversion oxalique. Ce composé est isomorphe de l'oxyde de plutonium(IV) synthétisé par le procédé PUREX alors que le précurseur oxalate est différent. La particularité de l'oxyde tient également dans la formation d'une **solution solide oxyde**.

Ainsi, l'homogénéité de composition à l'échelle moléculaire apportée par la coprécipitation oxalique est conservée.

I.4. Développement des procédés de coconversion pour les cycles du futur

Si la possibilité de convertir l'uranium et le plutonium est aujourd'hui une réalité industrielle, les cycles nucléaires du futur pourraient s'orienter vers une gestion groupée des actinides. Les orientations actuelles des recherches sur les combustibles des réacteurs nucléaires du futur visent donc à élargir le champ d'application de ces oxydes aux actinides mineurs tels que le neptunium, l'américium et le curium [GRA-08c]. Etant donné la radiotoxicité de ce mélange, il devient alors difficilement envisageable de considérer une étape de mélange des poudres par voie sèche [PIL-03]. A l'heure actuelle, deux options de recyclage sont envisagées au niveau de la R&D :

- Le mode **hétérogène** qui vise à traiter (suite aux étapes de séparation) par coconversion oxalique, d'un côté, un flux d'uranium et de plutonium et, d'un autre côté, un flux comprenant de l'uranium et les actinides mineurs,

- Le mode **homogène** dont l'objectif est de traiter l'ensemble des actinides pour l'obtention, par coconversion oxalique, d'un seul oxyde mixte.

L'extension du procédé de conversion du plutonium(IV) à un procédé de coconversion de l'uranium(IV) et du plutonium(III) représente aujourd'hui un intérêt industriel majeur. Cette cogestion permet, outre la réduction des risques de prolifération, la fabrication d'un oxyde mixte très homogène en réduisant le nombre d'opérations de procédé. Cette utilisation des ressources pourrait, à l'avenir, s'accompagner d'une gestion optimisée des actinides mineurs (séparation-transmutation).

II. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE LA PRECIPITATION

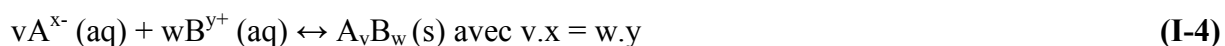
L'opération de précipitation est une étape essentielle au niveau du procédé de conversion oxalique car elle conditionne les qualités du produit formé. Le précurseur oxalate doit, en effet, répondre à des spécifications précises du point de vue de sa granulométrie ou encore de sa pureté avant sa calcination en oxyde. Par définition, la précipitation est une

réaction chimique entre deux espèces solubles dans un solvant. Cette réaction entraîne la formation d'un composé peu soluble qui tend alors à cristalliser. La cristallisation correspond au passage d'un état liquide désordonné à un état solide, de structure organisée et régulière.

Les réactions de précipitation sont contrôlées par un grand nombre de facteurs et les lois décrivant ces réactions sont souvent complexes. La compréhension et la modélisation des phénomènes de précipitation, et en outre de coprécipitation, demandent, dans un premier temps, de définir les paramètres fondamentaux liés à la précipitation avant de s'intéresser à la coprécipitation.

II.1. Equilibre entre cristal et solution : le produit de solubilité

Prenons le cas d'un équilibre lié à une réaction de précipitation simple :



La condition d'atteinte d'un **équilibre thermodynamique** se définit par **l'égalité des potentiels chimiques** μ dans toutes les phases du système. Cela revient donc à écrire pour cet exemple :

$$\mu(A_v B_w) = v.\mu(A^{x-}) + w.\mu(B^{y+}) \quad (\text{I-5})$$

Par convention, le potentiel chimique d'un composé i s'exprime en fonction de l'activité suivant la relation :

$$\mu(i) = \mu^0(i) + RT \ln[a(i)] \quad (\text{I-6})$$

- $\mu^0(i)$ est le potentiel chimique du constituant i dans un état standard choisi,

- $a(i)$ est l'activité de l'espèce i à l'équilibre thermodynamique,

- R correspond à la constante des gaz parfaits,

- T symbolise la température.

Dans l'expression du potentiel chimique, la notion d'activité est essentielle. **L'activité** est une grandeur adimensionnelle qui est introduite pour tenir compte de l'idéalité des systèmes. Elle reste cependant une donnée relative à la composition. Elle est définie de la manière suivante :

$$a_i = \gamma(i) \cdot \frac{X_i}{X_{ref}} \quad (\text{I-7})$$

Dans cette expression, X_i caractérise la variable d'état de composition chimique pour un constituant i (la fraction molaire pour un composé solide, la concentration molale ou molaire pour une solution aqueuse) et X_{ref} la valeur de référence prise par la variable X_i dans l'état de référence choisi pour le constituant i (égale à 1 dans le cas d'un solide et d'une

solution aqueuse). Le **coefficient d'activité** $\gamma(i)$ symbolise les interactions existantes entre les particules dans une phase homogène. Il tend vers 1 pour un système idéalisé, c'est-à-dire pour lequel les interactions entre les particules sont négligeables. Néanmoins, ces interactions ne sont pas toujours secondaires ; en solution, ce cas se présente pour les systèmes concentrés. Les coefficients d'activité sont alors exprimés en fonction de la **force ionique** I qui caractérise la somme des concentrations de toutes les espèces ioniques en solution. Des modèles, présentés en annexe 1, peuvent être utilisés pour tenir compte de l'ensemble des interactions entre les espèces en fonction de la force ionique et ainsi permettre le calcul des coefficients d'activité.

En reprenant les différentes équations permettant le calcul du potentiel chimique pour notre système, il vient :

$$\mu^0(A_v B_w) + RT \ln[a(A_v B_w)] = v[\mu^0(A^{x-}) + RT \ln[a(A^{x-})]] + w[\mu^0(B^{y+}) + RT \ln[a(B^{y+})]] \quad (\text{I-8})$$

Cette égalité peut encore s'écrire :

$$\mu^0(A_v B_w) - v\mu^0(A^{x-}) - w\mu^0(B^{y+}) = RT \ln \left[\frac{[a(A^{x-})]^v [a(B^{y+})]^w}{a(A_v B_w)} \right] \quad (\text{I-9})$$

Suivant la **loi d'action de masse**, il se dégage alors l'expression de la **constante d'équilibre** K :

$$K = \exp \left[\frac{-[\mu^0(A_v B_w) - v\mu^0(A^{x-}) - w\mu^0(B^{y+})]}{RT} \right] = \exp \left(\frac{-\Delta G^0}{RT} \right) \quad (\text{I-10})$$

ΔG^0 correspond à l'enthalpie libre de GIBBS dans l'état de référence choisi. La constante K ne dépend donc que de la température et du choix de l'état de référence pour chacun des constituants (par exemple, l'état de référence peut être le corps pur pris à une pression de 1 bar et à une température de 298K). Dans le cas de la réaction de précipitation étudiée, cette constante d'équilibre est aussi appelée **produit de solubilité** K_S :

$$K_S = \frac{[a(A^{x-})]^v [a(B^{y+})]^w}{a(A_v B_w)} \quad (\text{I-11})$$

Pour la plupart des composés solides, le cristal est considéré comme pur, ce qui induit que l'activité du solide $A_v B_w$ est égale à 1. De ce fait, cette expression devient :

$$K_S = [a(A^{x-})]^v [a(B^{y+})]^w \quad (\text{I-12})$$

Remarque : Dans la suite du document est faite la distinction entre la **constante d'équilibre thermodynamique** et la **constante d'équilibre apparente**. La constante de réaction thermodynamique est définie pour une force ionique nulle à 25°C. En revanche, la

constante d'équilibre apparente représente une valeur établie pour une force ionique donnée à une température donnée. Dans ce cas, le calcul de la constante repose sur les **concentrations des espèces à l'équilibre**, les coefficients d'activité étant assimilés dans l'expression de la constante d'équilibre apparente.

II.2. Solubilité et équilibres en solution

Si le produit de solubilité, introduit précédemment, régit la précipitation ou la dissolution de composés solides d'un point de vue thermodynamique, ce concept est différent de la notion de **solubilité**.

Dans la littérature, deux définitions de la solubilité existent :

- **La solubilité propre s'** (ou intrinsèque) qui, pour une molécule, correspond à la quantité de celle-ci présente en solution sous sa forme moléculaire,
- **La solubilité apparente s** (ou conditionnelle) qui est définie par la quantité d'une molécule en solution sous toutes ses formes chimiques.

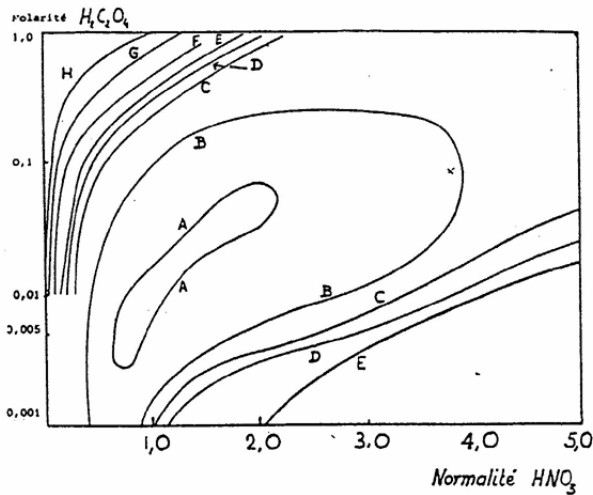
Cette dernière est la plus couramment reconnue (et celle retenue dans cette étude) car elle s'applique aux valeurs mesurées expérimentalement et à la chimie des procédés. Sa modélisation implique la connaissance de tous les équilibres présents en solution ; ces équilibres dépendent des conditions de milieu.

II.3. Applications à la solubilité de l'oxalate de plutonium(IV)

Afin d'illustrer la notion de solubilité et la démarche qui sera suivie par la suite, la méthodologie couramment utilisée pour modéliser la solubilité est développée ici pour l'oxalate de plutonium(IV) de formule $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

De nombreuses études se rapportent au comportement en solution de ce composé. De par son intérêt industriel en tant que précurseur de l'oxyde de plutonium, ces données ont été acquises principalement dans le but de paramétrer les opérations de procédés.

L'étude la plus marquante correspond aux travaux de MANDLEBERG [MAN-61]. Celui-ci a effectué des mesures de solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) dans des mélanges d'acide nitrique et d'acide oxalique (figure 8).



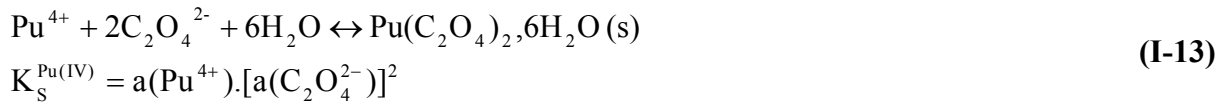
Solubilité de l'oxalate de Pu(IV)

- A : 10 mg.L⁻¹
- B : 20 mg.L⁻¹
- C : 40 mg.L⁻¹
- D : 60 mg.L⁻¹
- E : 80 mg.L⁻¹
- F : 100 mg.L⁻¹
- G : 130 mg.L⁻¹
- H : 200 mg.L⁻¹

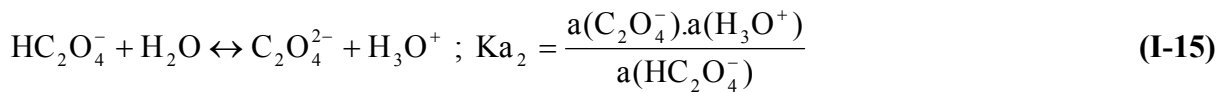
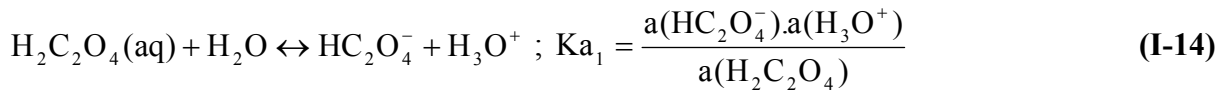
Figure 8 : Evolution de la concentration de plutonium(IV) en solution en fonction de la concentration d'acide oxalique et d'acide nitrique lors des mesures de solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) (T = 27°C) [MAN-61].

Afin d'expliquer les variations des concentrations de plutonium(IV) en solution, il est nécessaire de caractériser l'ensemble des équilibres mis en jeu c'est-à-dire :

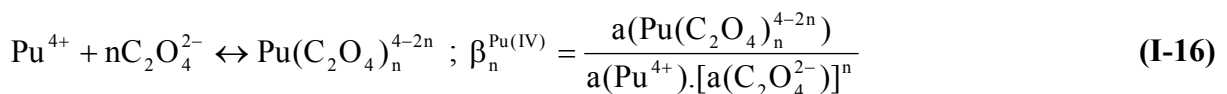
- **L'équilibre de précipitation/dissolution** représenté par le produit de solubilité $K_S^{Pu(IV)}$ selon la réaction chimique suivante :



- **Les équilibres acide/base** de l'acide oxalique. Ce composé étant un diacide, deux constantes d'acidité Ka_1 et Ka_2 caractérisent ces phénomènes :



- **Les équilibres de complexation** du plutonium(IV) avec les ions oxalate. Les complexes sont des combinaisons formées en solution entre un cation central entouré d'un ou plusieurs ligands qui sont des molécules ou ions qui forment des liaisons chimiques avec le cation. Ces équilibres sont caractérisés, comme précédemment, par une grandeur appelée **constante de formation globale β_n** (n symbolisant le nombre de ligands autour du cation) :



Industriellement, la précipitation se déroulant en milieu acide, l'**hydrolyse** du plutonium(IV) (par exemple : $\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PuOH}^{3+} + \text{H}^+$) n'est pas prise en compte. De plus, contrairement à son degré d'oxydation III, le plutonium(IV) est stable en milieu nitrique et les **équilibres électrochimiques** ne sont pas à considérer.

Ainsi, la concentration totale de plutonium(IV) en solution $[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}}$ telle que l'a mesurée MANDLEBERG s'écrit en fonction des concentrations des espèces:

$$[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}^{4+}] + \sum_n [\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{4-2n}] = \frac{K_S^{\text{Pu(IV)}}}{[\text{a}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]^2} + \sum_n \beta_n^{\text{Pu(IV)}} \cdot \text{a}(\text{Pu}^{4+}) \cdot [\text{a}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]^n \quad \text{(I-17)}$$

Couramment, afin d'avoir accès aux constantes de réaction et aux nombres d'espèces associées, l'affinement de la fonction définie dans l'équation I-17 de la concentration d'ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est réalisé.

La notion de solubilité ne se limite pas à la simple écriture de la réaction de précipitation. Pratiquement, cette notion prend en compte l'espèce étudiée sous toutes ses formes chimiques dans le système. La prise en considération de l'ensemble des équilibres notamment en solution est donc nécessaire pour être en mesure de comprendre et modéliser la solubilité.

II.4. Ecart à l'équilibre : notion de sursaturation

Si la thermodynamique permet de définir les conditions dans lesquelles un soluté va cristalliser, elle n'indique pas le temps nécessaire pour arriver à l'état d'équilibre considéré. Ainsi, il est possible qu'un solide ne précipite pas (à l'échelle de temps expérimental) simplement parce que sa **cinétique** de formation est lente. L'apparition d'un cristal dépend donc aussi bien des conditions thermodynamiques que de considérations cinétiques. Cette constatation est résumée sur la figure 9.

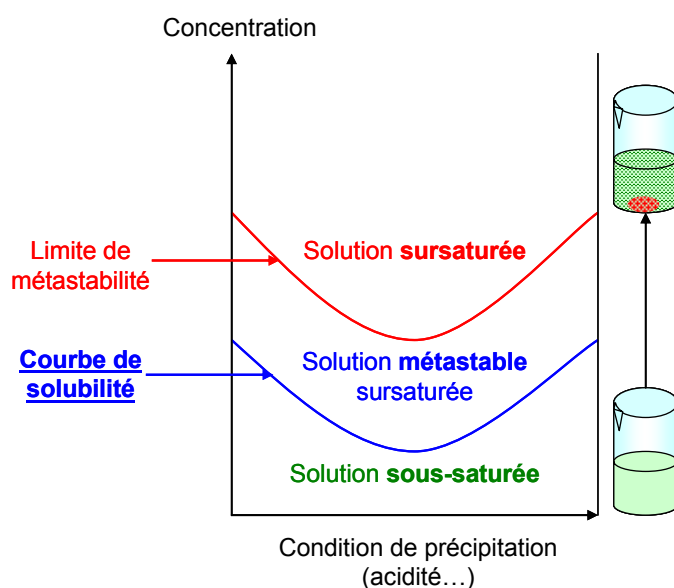


Figure 9 : Représentation des différents états de saturation d'une solution lors de la précipitation.

Ce graphique représente la concentration d'une espèce en solution en fonction d'un paramètre du milieu de précipitation (par exemple l'acidité). Pour une condition de milieu donnée, il est possible d'ajouter une certaine quantité de cette espèce jusqu'à une valeur maximale caractérisée par la **courbe de solubilité**. La solution est alors dite **saturée**. Une fois que la barrière de solubilité est franchie, la solution est dite **sursaturée**. Mais si la cinétique de formation des premiers cristaux est lente, la précipitation peut ne pas se produire immédiatement. Le système est donc **métastable** et il faut franchir la limite de métastabilité, caractérisée par la **force motrice** de la réaction, pour que la réaction de précipitation ait lieu.

La force motrice d'une réaction de précipitation est donc caractérisée par un paramètre : la **sursaturation**. Cette expression correspond à la différence de potentiels chimiques d'une molécule du cristal dans la solution dite sursaturée par rapport au potentiel dans la solution pour un état stable thermodynamiquement.

Dans le cas d'une réaction de précipitation du type $vA^{x-} (aq) + wB^{y+} (aq) \leftrightarrow A_vB_w (s)$, l'expression de la sursaturation peut être retrouvée sous trois formes dans la littérature :

$$\text{- Le rapport de sursaturation : } S = \sqrt[v+w]{\frac{[a(A^{x-})]^v \cdot [a(B^{y+})]^w}{[a(A^{x-})_{\text{éq}}]^v \cdot [a(B^{y+})_{\text{éq}}]^w}} \quad \text{(I-18)}$$

$$\text{- La sursaturation relative : } \sigma = \sqrt[v+w]{\frac{[a(A^{x-})]^v \cdot [a(B^{y+})]^w}{[a(A^{x-})_{\text{éq}}]^v \cdot [a(B^{y+})_{\text{éq}}]^w}} - 1 \quad \text{(I-19)}$$

$$\text{- La sursaturation absolue : } \Delta C = \sqrt[v+w]{\frac{[a(A^{x-})]^v \cdot [a(B^{y+})]^w}{[a(A^{x-})_{\text{éq}}]^v \cdot [a(B^{y+})_{\text{éq}}]^w}} \quad \text{(I-20)}$$

Dans ces équations, $a(A^{x-})$ et $a(B^{y+})$ symbolisent les activités des ions en solution avant la cristallisation. $a(A^{x-})_{\text{éq}}$ et $a(B^{y+})_{\text{éq}}$ représentent les activités des espèces ioniques à l'équilibre thermodynamique. Si, par exemple, le rapport de sursaturation est supérieur à 1, la solution est sursaturée et la réaction de précipitation a lieu. Quand cette valeur est égale à 1, l'équilibre thermodynamique est atteint.

Dans tous les cas, la sursaturation fait référence à un état d'équilibre thermodynamique caractérisée par le produit d'activité des espèces en solution, soit le produit de solubilité K_s . En d'autres termes, **la sursaturation représente l'écart d'un système par rapport à l'état d'équilibre thermodynamique.**

L'expression de la sursaturation intervient, en outre, pour la description des phénomènes élémentaires lors de la précipitation, phénomènes décrits ci-après.

II.5. Nucléation

La nucléation consiste en l'apparition, par arrangement des molécules de soluté, des plus petits cristaux thermodynamiquement stables, aussi appelés nucléi ou germes. En solution, les molécules diffusent librement jusqu'à se rencontrer pour former des germes et cela d'autant plus facilement que les concentrations et la sursaturation sont élevées.

Ces phénomènes sont, le plus souvent, activés c'est-à-dire qu'il est nécessaire de franchir une barrière énergétique. En effet, la création d'un germe demande la création à la fois d'une surface et d'un volume. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume mais, dans le même temps, le germe offre une certaine résistance, tendant à limiter son énergie de surface.

Dans le cas d'une nucléation primaire homogène (c'est-à-dire lorsque les nucléi se forment directement en solution), des germes supposés sphériques sont créés. L'énergie libre de Gibbs ΔG qui correspond à l'énergie d'activation de germination s'écrit alors [PUE-05] :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} kT(\ln S) + 4\pi r^2 \gamma_{g,l} \quad (\text{I-21})$$

Dans cette expression, le terme négatif reprend l'énergie de volume tandis que le terme positif exprime l'énergie de surface. r est donc le rayon des nucléi, V_m symbolise le volume d'une molécule dans le germe, k et T correspondant respectivement à la constante de Boltzmann et à la température. Dans le terme de l'énergie de surface, $\gamma_{g,l}$ représente l'énergie interfaciale entre le germe et la solution. L'évolution de chaque terme est illustrée sur la figure 10 (dans des conditions de précipitation spontanée, la sursaturation est supérieure à 1 et le terme γ est positif).

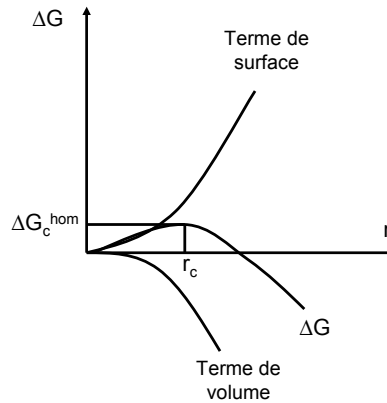


Figure 10 : Evolution de l'enthalpie libre de nucléation primaire homogène en fonction du rayon des nucléi [PUE-05].

Ainsi, cette évolution montre que la formation de germes en solution homogène nécessite le passage par un maximum de l'enthalpie libre de réaction. Il coïncide avec une valeur critique du rayon des germes r_c :

$$r_c = \frac{2V_m \cdot \gamma_{g,l}}{kT(\ln S)} \quad (\text{I-22})$$

Les germes de rayon critique sont instables, un faible changement de leur taille conduisant soit à leur dissolution, soit à leur croissance. L'énergie libre d'activation nécessaire à la formation d'un germe critique se note :

$$\Delta G_c^{\text{hom}} = \frac{16\pi V_m^2 \gamma_{g,l}^3}{3[kT(\ln S)]^2} = \frac{4\pi}{3} r_c^2 \gamma_{g,l} \quad (\text{I-23})$$

D'un point de vue cinétique, la nucléation est caractérisée par la fréquence de nucléation, soit la vitesse de formation des germes. Dans le cas de la nucléation primaire homogène, la vitesse de nucléation R_N s'écrit :

$$R_N = R_{Nmax} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^{hom}}{kT}\right) = R_{Nmax} \exp\left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma_{g,l}^3}{3(kT)^3 (\ln S)^2}\right) = R_{Nmax} \exp\left(\frac{-B}{(\ln S)^2}\right) \quad (I-24)$$

R_{Nmax} est un paramètre cinétique qui dépend du processus de nucléation engagé. De cette expression, il se dégage que la **cinétique de nucléation dépend directement de la sursaturation**.

Remarque : Seul le cas simple de la nucléation homogène est présenté ici. D'autres types existent : (i) la nucléation primaire hétérogène est un cas plus pratique car les germes se forment à partir d'aspérités (parois, impuretés...), (ii) la nucléation secondaire, quant à elle, intervient lorsque de nouveaux germes apparaissent dans une suspension de cristaux déjà formés.

II.6. Croissance

La croissance correspond à l'étape d'évolution des germes de taille critique vers un état de plus grande stabilité et donc vers des particules de plus grande taille. Cette évolution est possible tant que la sursaturation est suffisante.

Le processus de croissance se divise en deux étapes : une première correspond au transfert de matière des molécules de soluté vers la surface du cristal et une seconde à l'intégration dans le réseau cristallin. En théorie, différents mécanismes permettent de rendre compte de ces phénomènes d'intégration. Ils dépendent du faciès et de la morphologie du cristal ou encore des dislocations présentes dans celui-ci. En pratique, notamment au niveau des opérations industrielles, une équation phénoménologique est proposée [PUE-05]. Elle permet d'exprimer la cinétique de croissance cristalline en tenant compte de l'ensemble des mécanismes intervenant successivement.

Dans ce cas, la cinétique est exprimée comme la quantité de solide venant se déposer sur le cristal par unité de temps et de surface. A partir de la réaction de précipitation définie dans l'équation I-4, le flux de soluté intégré au cristal devient :

$$R_G = k_G \cdot (\Delta C)^g \quad (I-25)$$

Dans cette équation, k_G désigne une constante cinétique d'intégration et g représente l'ordre cinétique du mécanisme de croissance cristalline (pour rappel, ΔC symbolise la sursaturation absolue) ; la valeur de ce dernier paramètre est comprise entre 1 et 2 en fonction des mécanismes limitants lors de la croissance.

Globalement, il se dégage de cette équation que la **cinétique de croissance cristalline est une fonction directe de la sursaturation**.

II.7. Evolution de la suspension

A la suite des étapes de nucléation et croissance cristallines, le système est toujours susceptible d'évoluer, modifiant alors les propriétés du composé final.

L'**agglomération** constitue l'un des phénomènes les plus importants pour les précipités oxalate en général. Elle représente l'unification de deux particules en raison de la formation d'un pont cristallin. La sursaturation joue également un rôle dans cette opération car elle entraîne la liaison des particules entre elles de manière plus ou moins forte. A l'inverse, la **floculation** et l'**agrégation** sont des phénomènes cohésifs observés pour des solutions saturées ou sous-saturées pour lesquelles les forces de liaison sont faibles.

Inversement, sous l'effet d'une contrainte comme l'agitation, le cristal peut se briser. Phénomène sans lien avec la sursaturation, la **brisure** s'applique notamment aux particules agglomérées de taille importante.

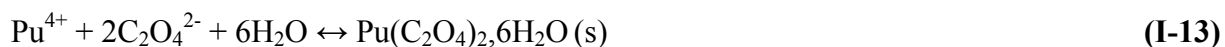
Le phénomène de **mûrissement d'Ostwald** se déroule à la fin de la précipitation. Tous les cristaux ne se sont pas formés en même temps et n'ont donc pas la même taille à un instant donné. Les petits cristaux sont alors amenés à se dissoudre au profit des plus gros qui continuent de croître.

La précipitation, dont la force motrice de réaction est caractérisée par la sursaturation, est un phénomène complexe lors duquel différents processus (nucléation, croissance, agglomération...) interviennent souvent simultanément. La sursaturation joue un rôle majeur dans les lois mathématiques des cinétiques de ces processus qui conditionnent les propriétés finales du composé précipité. Une connaissance précise de la sursaturation est donc essentielle en vue de la modélisation de ces phénomènes.

II.8. Applications à la cinétique de précipitation de l'oxalate de plutonium(IV)

Afin d'illustrer ces notions théoriques à la base de la modélisation de la précipitation, l'exemple lié à l'oxalate de plutonium(IV) est repris. Des études ont déjà été menées afin de déterminer les lois mathématiques des cinétiques de nucléation et de croissance cristallines de l'oxalate de plutonium(IV) [AND-99]. L'objectif était alors de dégager ces expressions afin de les combiner par la suite à des lois hydrodynamiques de la précipitation oxalique dans un réacteur à effet vortex [SOM-04] pour élaborer un modèle de l'opération industrielle.

Le paramètre principal de l'étude des cinétiques de nucléation et de croissance cristallines repose sur la sursaturation. Pour l'équation chimique de la précipitation de l'oxalate de plutonium(IV) décrite précédemment :



Le rapport de sursaturation S s'écrit alors:

$$S = \sqrt[3]{\frac{a(\text{Pu}^{4+}) \cdot [a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]^2}{a(\text{Pu}^{4+})_{\text{éq}} \cdot [a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{éq}}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{a(\text{Pu}^{4+}) \cdot [a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]^2}{K_S^{\text{Pu(IV)}}}} \quad (\text{I-26})$$

Comme cela a été évoqué précédemment, des mesures de solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) ont permis de calculer le produit de solubilité. La sursaturation a alors été calculée en fonction des concentrations initiales avant la précipitation.

Dans un premier temps, la cinétique de nucléation a été évaluée. Pour différentes sursaturations, la vitesse R_N est mesurée à partir du nombre de cristaux formés par unité de volume et par unité de temps (figure 11).

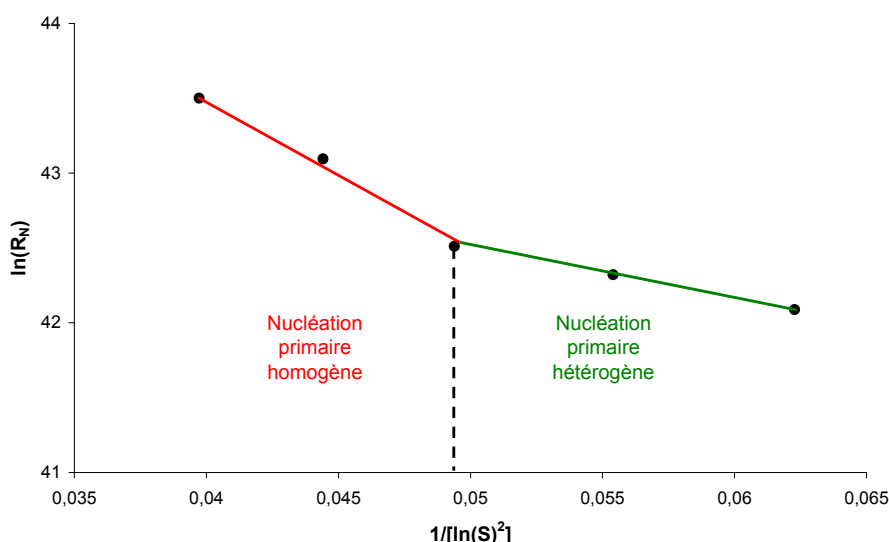


Figure 11 : Cinétique de nucléation primaire de l'oxalate de plutonium(IV) à 50°C ($[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, R_N en $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) [AND-99].

Pour de fortes sursaturations, un régime de nucléation primaire homogène a été observé et modélisé selon l'équation suivante (voir également l'équation I-24) :

$$R_{\text{Nhom}} = (6 \pm 3) \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{104 \pm 16}{[\ln(S)]^2}\right) \quad (\text{I-27})$$

Une rupture de pente a ensuite été caractérisée marquant le passage à un régime de nucléation de type hétérogène qui obéit à la loi mathématique suivante :

$$R_{\text{Nhétéro}} = (1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{31 \pm 5}{[\ln(S)]^2}\right) \quad (\text{I-28})$$

La loi cinétique de croissance cristalline a également été étudiée. A partir d'un système de cristaux d'oxalate de plutonium(IV) en équilibre avec une solution de nitrate de plutonium(IV), un volume d'acide oxalique a été ajouté afin d'enclencher le processus de croissance. Expérimentalement, la diminution de la concentration de plutonium(IV) a été mesurée en fonction du temps donnant ainsi accès à l'expression mathématique de la cinétique de croissance cristalline (voir équation I-25 et I-29).

$$R_G = (1,8 \pm 0,5) \cdot 10^9 [\Delta C(\text{Pu})] \quad (\text{I-29})$$

Dans cette équation, $\Delta C(\text{Pu})$ indique la sursaturation absolue de l'oxalate de plutonium(IV).

II.9. Conclusion partielle

A partir des précédents éléments théoriques et des exemples qui illustrent les travaux réalisés sur la modélisation de la précipitation de l'oxalate de plutonium(IV), plusieurs conclusions se dégagent concernant la démarche à suivre pour la présente étude.

Dans le cadre de la modélisation de la précipitation, il a été constaté que la sursaturation, force motrice de cette réaction, est un paramètre essentiel à définir précisément. En effet, la sursaturation intervient de manière prépondérante dans l'expression des lois mathématiques décrivant les cinétiques des processus de précipitation.

Le calcul de la sursaturation repose essentiellement sur l'expression de la loi d'action de masse relative à l'équilibre de précipitation considéré : le produit de solubilité. Expérimentalement, cette constante de réaction est évaluée à partir de la modélisation de la concentration totale des espèces en solution réalisée en fonction des équilibres mis en jeu dans le milieu étudié.

Dans le cadre de la modélisation de la coprécipitation, l'étape suivante de cette revue bibliographique vise donc à déterminer les lois décrivant les équilibres entre une **solution solide** et une phase aqueuse.

III. THERMODYNAMIQUE ET COPRECIPITATION

La précipitation est souvent décrite comme une opération au cours de laquelle une solution aqueuse est rendue saturée de telle sorte qu'un composé puisse cristalliser. Elle est associée à une limite de solubilité.

Cette observation n'est pas forcément vérifiée lorsque **deux constituants sont mélangés avec un agent précipitant**. Dans ce cas, un **coprécipité dans lequel les deux constituants sont incorporés** peut être formé. Néanmoins, il est apparu que l'un des deux constituants pouvait ne pas répondre au principe de saturation et pouvait ne pas avoir atteint la limite de solubilité par rapport à l'agent précipitant.

Par ailleurs, durant cette coprécipitation, les ions incorporés peuvent ne pas être introduits dans la phase solide dans les mêmes proportions que celles de la phase aqueuse. De plus, étant donné que les coefficients de diffusion des ions dans un solide sont très faibles, les cristaux formés présentent et conservent cette composition particulière par rapport à celle de la solution et ne se rééquilibrent pas selon une composition relative identique à celle de la phase aqueuse, même sur des périodes de temps très longues.

L'appréhension et la description précise de cet équilibre particulier entre un coprécipité et une solution aqueuse demeurent donc essentielles dans le but de comprendre et modéliser la coprécipitation singulière des oxalates mixtes d'uranium(IV) et de plutonium(III). Pour tenter de mieux cerner les principes de la coprécipitation, une revue bibliographique, qui s'étend sur quelques théories liées à ce phénomène complexe, est réalisée.

III.1. Notion de coefficient de distribution

Historiquement, la description des phénomènes de coprécipitation est menée à partir de modèles empiriques. Cela a été notamment le cas pour les premiers radiochimistes dans le but d'optimiser les étapes de cristallisation fractionnée utilisées pour la purification des éléments radioactifs découverts. Les modèles proposés s'appuient sur des lois de distribution phénoménologiques exprimées par des **coefficients de distribution**. Cette représentation est encore appliquée aujourd'hui, c'est pourquoi ces concepts sont introduits. Deux comportements limites se distinguent dans l'étude empirique du processus de coprécipitation.

III.1.1. La loi de BERTHELOT-NERNST

Si des cristaux parfaitement homogènes se forment en équilibre avec la solution (c'est-à-dire qu'un équilibre s'est établi entre le cœur du solide et la solution), la précipitation dite **de BERTHELOT-NERNST** se produit ([BER-72], [NER-91]). La loi de distribution homogène de BERTHELOT-NERNST s'exprime pour la formation d'une solution solide du type $(B_{1-x}C_x)_A$ selon l'expression :

$$D = \frac{\chi_{CA}/\chi_{BA}}{[C^+]_{TOT}/[B^+]_{TOT}} \quad (\text{I-30})$$

χ_{CA} et χ_{BA} symbolisent les fractions molaires de CA et BA dans la solution solide alors que $[C^+]_{TOT}$ et $[B^+]_{TOT}$ correspondent aux concentrations molaires des ions sous **toutes** leurs formes en phase aqueuse. D est alors appelé le **coefficient de distribution homogène**. La précipitation de type BERTHELOT-NERNST se produit en général quand la solution aqueuse est légèrement sursaturée et donc que la quantité de solide reste relativement faible. De ce fait, la composition de la phase aqueuse varie peu et la composition du solide peut se déduire de cette loi.

En pratique, si la valeur de D est supérieure à 1, cela signifie que le solide s'est enrichi en composé C. Si D est égal à 1, le solide ne s'est ni enrichi ni appauvri en C.

III.1.2. La loi de DOERNER-HOSKINS

Expérimentalement, la précipitation de type homogène se rencontre très rarement. En effet, étant donné les vitesses de diffusion des ions dans un réseau cristallin, la composition du solide sera probablement hétérogène. Cette constatation a été réalisée par DOERNER et HOSKINS [DOE-25] qui ont observé que le rapport molaire des éléments incorporés à **la surface du solide** est proportionnel au rapport molaire de ces éléments en solution.

La loi de distribution hétérogène de **DOERNER-HOSKINS** est définie à partir d'un **coefficient de distribution hétérogène** λ selon la relation suivante :

$$\lambda = \frac{(\chi_{CA})_{surface}/(\chi_{BA})_{surface}}{[C^+]_{TOT}/[B^+]_{TOT}} \quad (\text{I-31})$$

$(\chi_{CA})_{surface}$ et $(\chi_{BA})_{surface}$ représentent ici les fractions molaires à la surface du solide. Le terme « hétérogène » signifie en réalité que le cristal formé n'est pas dans un état d'équilibre interne mais que seule la couche de surface du solide en contact avec la solution aqueuse obéit à cet équilibre.

Si ces deux dernières équations présentent des expressions mathématiques similaires, elles dépendent, à des degrés différents, de la température ou encore de l'état de sursaturation du système. La représentation schématique suivante (figure 12) résume clairement la différence entre la précipitation homogène et hétérogène.

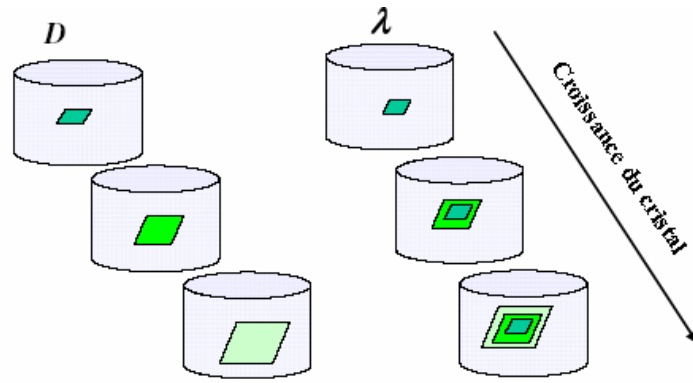


Figure 12 : Représentation schématique des différents processus de distribution des éléments lors de la coprécipitation [NAV-05].

D'un point de vue pratique, la plupart des grandeurs introduites auparavant sont difficilement accessibles expérimentalement car elles requièrent de pouvoir mesurer de faibles concentrations dans de petites quantités de précipité (ou alors d'étudier une coprécipitation lente). C'est pourquoi, DOERNER et HOSKINS [DOE-25] ont établi une relation simple permettant de revenir au coefficient de distribution hétérogène à partir des données provenant de la composition de la solution.

Dans un système fermé de volume constant, la relation suivante doit être vérifiée pour chaque petit incrément Δm de la masse du solide :

$$\frac{(\chi_{CA})_{\text{surface}}}{(\chi_{BA})_{\text{surface}}} = \frac{-\Delta[C^+]_{\text{TOT}}}{-\Delta[B^+]_{\text{TOT}}} = \lambda \frac{[C^+]_{\text{TOT}} + \Delta[C^+]_{\text{TOT}}}{[B^+]_{\text{TOT}} + \Delta[B^+]_{\text{TOT}}} \quad (\text{I-32})$$

Lorsque Δm tend vers 0, cette expression peut s'écrire :

$$\frac{d[C^+]_{\text{TOT}}}{d[B^+]_{\text{TOT}}} = \lambda \frac{[C^+]_{\text{TOT}}}{[B^+]_{\text{TOT}}} \quad (\text{I-33})$$

Si $[C^+]_{\text{TOT}}^0$ et $[B^+]_{\text{TOT}}^0$ correspondent aux concentrations totales initiales des ions métalliques, l'équation de DOERNER-HOSKINS peut s'écrire :

$$\ln\left(\frac{[C^+]_{\text{TOT}}}{[C^+]_{\text{TOT}}^0}\right) = \lambda \ln\left(\frac{[B^+]_{\text{TOT}}}{[B^+]_{\text{TOT}}^0}\right) \quad (\text{I-34})$$

Cette expression est couramment appelée la **loi de distribution logarithmique**. Elle se calcule ainsi plus facilement à partir des concentrations initiales et finales des éléments en solution. Le même type d'expression peut être déduit pour une loi de distribution homogène :

$$\frac{[C^+]_{\text{TOT}}^0 - [C^+]_{\text{TOT}}}{[B^+]_{\text{TOT}}^0 - [B^+]_{\text{TOT}}} = D \frac{[C^+]_{\text{TOT}}}{[B^+]_{\text{TOT}}} \quad (\text{I-35})$$

Si les coefficients de distribution peuvent être utilisés comme des mesures expérimentales de la répartition d'un élément entre une phase aqueuse et une solution solide, ils ne donnent pas d'indication sur les propriétés thermodynamiques d'une solution solide en équilibre avec une phase aqueuse. Dans le cadre du calcul du produit de solubilité pour l'expression de la sursaturation, il est nécessaire de faire référence à la **loi d'action de masse** qui n'apparaît pas dans les coefficients de distribution. Il convient alors de se diriger vers d'autres modèles.

Classiquement, les équilibres entre une solution solide et une phase aqueuse sont décrits par des modèles empiriques liés aux notions de coefficient de distribution homogène (loi de BERTHELOT-NERNST) et hétérogène (loi de DOERNER-HOSKINS). Néanmoins, ces données ne peuvent être appliquées directement dans le cadre de l'expression de la sursaturation et de la modélisation de la coprécipitation.

III.2. Loi d'action de masse pour la coprécipitation

Si l'expression de la loi d'action de masse se déduit facilement pour une réaction de précipitation, il n'en est pas de même dans le cadre de l'étude des équilibres de coprécipitation suite à la synthèse d'une solution solide.

LIPPMANN [LIP-77] (ses remarques ont d'ailleurs été reprises et analysées par VITORGE [VIT-08]) insiste d'ailleurs sur ce fait en repartant de l'écriture des produits de solubilité des composés « simples » (comme l'oxalate de plutonium(IV)). En effet, il indique qu'un produit de solubilité est une valeur déterminée pour une température et une pression données mais surtout pour un composé « **pur chimiquement** ». Par cette expression, l'auteur entend que la notion de produit de solubilité n'est valable que pour des solides dont la composition est constante, donnée par l'électroneutralité de la structure. Ainsi, pour une solution solide du type $(B_{1-x}C_x)A$, la composition du solide change en fonction de la valeur de x . Cela impose alors un degré de liberté supplémentaire au système. De ce fait, LIPPMANN conclut que **la description thermodynamique d'un équilibre entre une phase aqueuse et une solution solide nécessite deux équations** (au lieu d'une pour un composé de formule définie).

LIPPMANN considère alors qu'un cristal mixte est représenté par une série de composés entre deux pôles purs (respectivement BA et CA pour $x = 0$ et $x = 1$) caractérisée

soit par un cation ou un anion commun. A l'équilibre thermodynamique, les produits des activités des pôles purs s'écrivent alors pour l'exemple étudié :

$$a(B^+) \cdot a(A^-) = K_{BA} \cdot a(BA) = K_{BA} \cdot \chi_{BA} \cdot \gamma(BA) \quad (\text{I-36})$$

$$a(C^+) \cdot a(A^-) = K_{CA} \cdot a(CA) = K_{CA} \cdot \chi_{CA} \cdot \gamma(CA) \quad (\text{I-37})$$

Dans ces équations, le produit de solubilité des pôles purs K_{BA} et K_{CA} doit donc s'écrire, par opposition aux composés « simples » dont l'activité de la phase solide est égale à 1, en fonction de l'activité du composé BA ou CA dans la solution solide soit $a(BA)$ ou $a(CA)$. Cette activité s'exprime en fonction de la fraction molaire de BA et CA dans la solution solide (χ_{BA} et χ_{CA}) et du coefficient d'activité de BA et CA dans la solution solide soit $\gamma(BA)$ et $\gamma(CA)$.

Afin de décrire un équilibre entre une phase aqueuse et une solution solide, deux équations caractérisant les produits d'activité des pôles purs de la solution solide sont nécessaires. Ces produits dépendent de la composition de la solution solide.

III.3. Le modèle de LIPPMANN

LIPPMANN [LIP-77] a établi une relation permettant d'exprimer ce produit de solubilité à partir des deux équations nécessaires à la caractérisation de l'équilibre de coprécipitation.

En sommant les produits d'activité des pôles purs de la solution solide, il vient :

$$a(B^+) \cdot a(A^-) + a(C^+) \cdot a(A^-) = K_{BA} \cdot \chi_{BA} \cdot \gamma(BA) + K_{CA} \cdot \chi_{CA} \cdot \gamma(CA) \quad (\text{I-38})$$

Etant donné l'égalité suivante :

$$\chi_{BA} + \chi_{CA} = 1 \quad (\text{I-39})$$

L'équation I-38 s'écrit donc pour une solution solide idéale ($\gamma(BA) = \gamma(CA) = 1$) :

$$a(B^+) \cdot a(A^-) + a(C^+) \cdot a(A^-) = K_{CA} + \chi_{BA} (K_{BA} - K_{CA}) \quad (\text{I-40})$$

Il apparaît alors que la **somme des produits d'activité varie linéairement avec la fraction molaire dans la solution solide**. Un parallèle peut donc être fait avec les diagrammes binaires de pression de vapeur pour lesquelles la pression de vapeur totale (qui est la somme des pressions partielles des deux composés) varie linéairement avec la composition et est égale à la pression de vapeur des liquides purs lorsque l'un des deux composés est absent.

Par analogie, LIPPMANN [LIP-80] introduit ainsi la notion de **produit de solubilité total $\Sigma\Pi$** :

$$\Sigma\Pi = a(B^+) \cdot a(A^-) + a(C^+) \cdot a(A^-) \quad (\text{I-41})$$

En se plaçant à l'équilibre thermodynamique, le produit de solubilité total peut s'écrire comme une fonction de la fraction molaire dans la solution solide :

$$\Sigma\Pi_{\text{éq}} = a(B^+) \cdot a(A^-) + a(C^+) \cdot a(A^-) = K_{BA} \cdot \chi_{BA} \cdot \gamma(BA) + K_{CA} \cdot \chi_{CA} \cdot \gamma(CA) \quad (\text{I-42})$$

Cette dernière équation peut être utilisée pour calculer une série de valeur $\Sigma\Pi_{\text{éq}}$, à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la **composition de la solution solide**. Cette famille de points est appelée le **solidus**.

Dans le but de décrire complètement l'état d'un système solution solide-phase aqueuse à l'équilibre thermodynamique, LIPPMANN introduit également la notion de **solutus**. Le solutus relie la valeur de $\Sigma\Pi_{\text{éq}}$ à la **composition de la phase aqueuse**. Les proportions relatives des composés BA et CA dans la phase aqueuse sont calculées à partir des **fractions d'activité aqueuse** de B et de C selon :

$$\chi_{B,\text{aq}} = \frac{a(B^+)}{a(C^+) + a(B^+)} \quad \text{et} \quad \chi_{C,\text{aq}} = \frac{a(C^+)}{a(C^+) + a(B^+)} \quad (\text{I-43})$$

En reprenant les produits des activités des pôles purs, ces deux équations deviennent :

$$\chi_{BA} = \frac{\chi_{B,\text{aq}} \cdot [a(B^+) + a(C^+)] \cdot a(A^-)}{K_{BA} \cdot \gamma(BA)} \quad \text{et} \quad \chi_{CA} = \frac{\chi_{C,\text{aq}} \cdot [a(B^+) + a(C^+)] \cdot a(A^-)}{K_{CA} \cdot \gamma(CA)} \quad (\text{I-44})$$

La somme de ces deux dernières équations donne :

$$\chi_{BA} + \chi_{CA} = \Sigma\Pi_{\text{éq}} \cdot \left(\frac{\chi_{B,\text{aq}}}{K_{BA} \cdot \gamma(BA)} + \frac{\chi_{C,\text{aq}}}{K_{CA} \cdot \gamma(CA)} \right) \quad (\text{I-45})$$

A partir de l'équation I-39, LIPPMANN exprime l'équation du **solutus** :

$$\Sigma\Pi_{\text{éq}} = \frac{1}{\frac{\chi_{B,\text{aq}}}{K_{BA} \gamma(BA)} + \frac{\chi_{C,\text{aq}}}{K_{CA} \gamma(CA)}} \quad (\text{I-46})$$

Il est important de noter que cette expression du produit de solubilité total dépend des coefficients d'activité de la phase solide $\gamma(BA)$ et $\gamma(CA)$. Or, ces termes sont liés à la composition de la phase solide. Ce qui revient à dire que l'équation du solutus n'est pas **strictement** liée à la composition de la phase aqueuse mais aussi à celle de la solution solide (sauf dans le cas particulier d'une solution solide idéale pour laquelle $\gamma(BA) = \gamma(CA) = 1$).

A partir de ce modèle et par analogie avec les équilibres binaires, **LIPPMANN propose alors d'établir un diagramme représentant les séries d'états d'équilibre possibles pour un système binaire solution solide-phase aqueuse.** Ainsi, à partir des équations du solidus (I-42) et du solutus (I-46), ce diagramme donne une évolution du produit de solubilité total ΣII en fonction de deux échelles d'abscisse superposées (dans une gamme de valeur numérique identique comprise entre 0 et 1) que sont la fraction molaire dans la solution solide et la fraction d'activité aqueuse.

Un exemple de diagramme de LIPPMANN pour une solution solide idéale est donné sur la figure 13.

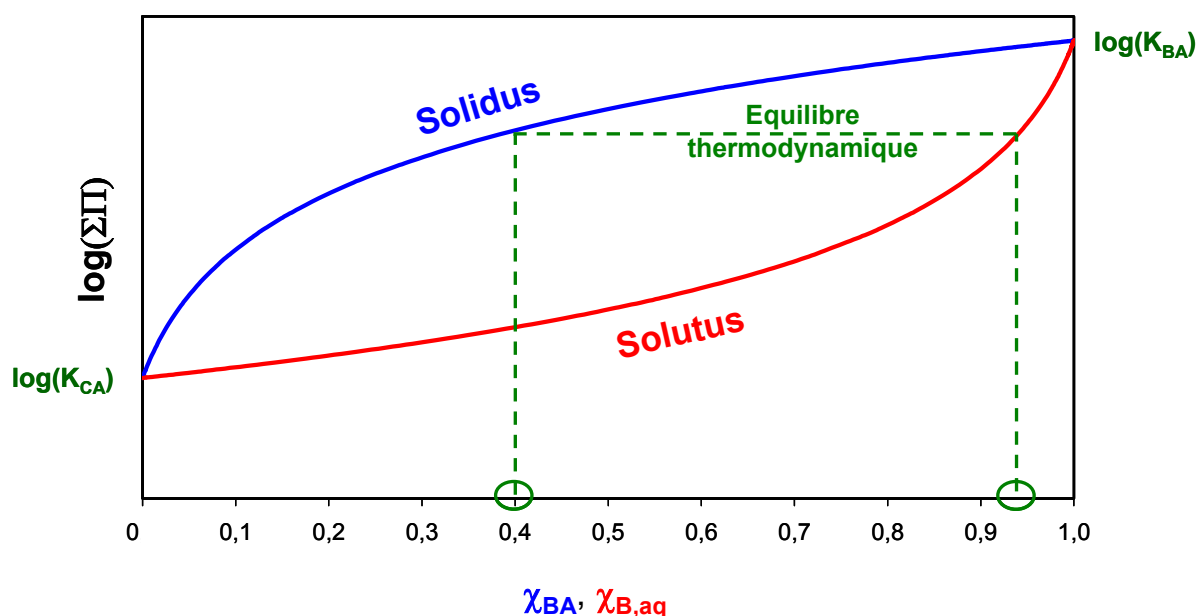


Figure 13 : Exemple de diagramme de LIPPMANN pour une solution solide idéale.

De manière similaire aux diagrammes de phase (équilibres liquide-solide ou liquide-gaz), des lignes droites horizontales peuvent être tracées entre le solidus et le solutus donnant ainsi la composition de la phase aqueuse (au moyen de la fraction d'activité aqueuse) en équilibre thermodynamique avec une solution solide $((B_{0,4}C_{0,6})A$ dans l'exemple de la figure 13). Les solutions aqueuses se trouvant en dessous du solutus seront sous-saturées par rapport à n'importe quelle solution solide.

La figure 14 donne un exemple d'interprétation d'un diagramme de LIPPMANN.

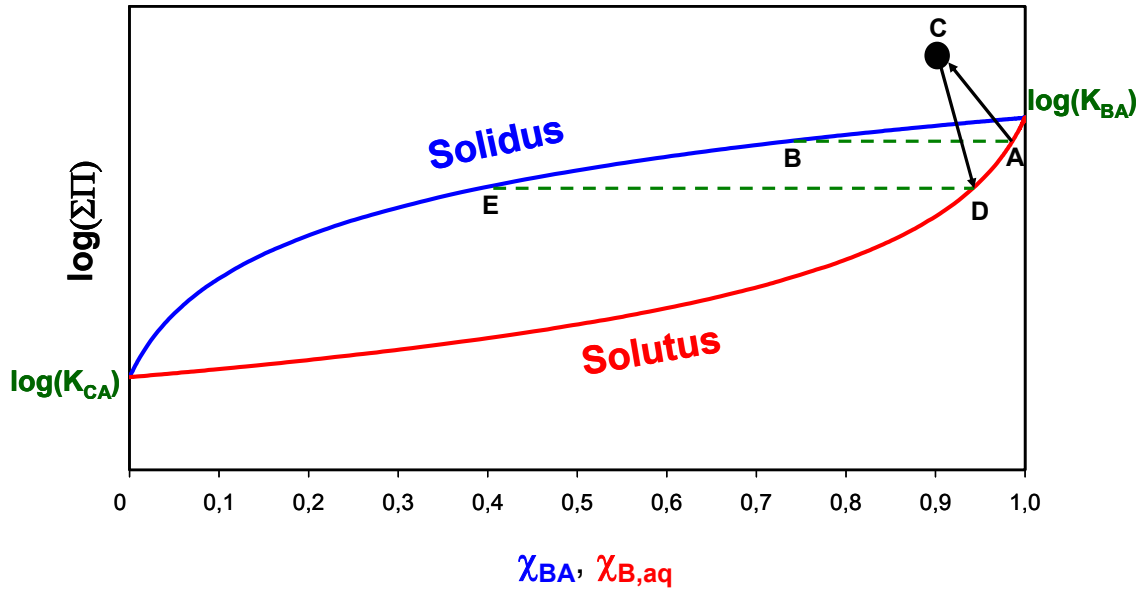


Figure 14 : Exemple d'interprétation du diagramme de LIPPMANN.

Soit un système initial à l'équilibre thermodynamique représenté par le segment A-B (le solide est donc de composition $(B_{0,75}C_{0,25})A$). Une fraction de C^+ est ajoutée en solution ce qui entraîne une augmentation de la valeur de $\Sigma\Pi$ et, à la fois, une diminution de la fraction d'activité aqueuse de B^+ . Le système est donc sursaturé, il se situe au niveau du point C. L'équilibre thermodynamique s'établit alors à nouveau donnant un système représenté par le segment D-E dont la solution solide est plus riche en C. La « solubilité » (en rapport à la notion de produit de solubilité total) de cette nouvelle solution solide est plus faible que celle de la phase initiale. Il est intéressant de noter que la droite C-D n'est pas verticale mais légèrement inclinée vers la droite car, par comparaison des produits de solubilité des corps purs, le composé C s'incorpore préférentiellement dans la solution solide.

Suite à ses observations sur l'écriture de la loi d'action de masse pour une solution solide, LIPPMANN a introduit la notion de produit de solubilité total pour exprimer le « produit de solubilité » d'un coprécipité. Les états d'équilibre thermodynamiques caractéristiques peuvent être représentés et modélisés sur un diagramme de LIPPMANN par les courbes du solidus et du solutus dont les équations dépendent notamment des produits de solubilité des pôles purs de la solution solide.

III.4. Le modèle de THORSTENSON et PLUMMER

Tout en reconnaissant que les équations des lois d'action de masse sont correctes pour décrire un équilibre thermodynamique pour un système binaire solution solide-phase aqueuse, THORSTENSON et PLUMMER [THO-77] ont constaté que, dans la plupart des systèmes expérimentaux, les équilibres thermodynamiques étaient rarement atteints. En particulier, les solutions solides se dissolvant dans une phase aqueuse peuvent ne pas atteindre l'équilibre dans une échelle de temps observable expérimentalement en raison de **restrictions cinétiques**. Ces auteurs ont alors déterminé une méthode qui permet de modéliser l'équilibre thermodynamique à partir de données expérimentales hors-équilibre.

Selon THORSTENSON et PLUMMER, un composé de formule $(B_{1-x}C_x)A$ en contact avec une solution aqueuse se dissout, dans un premier temps, de **manière congruente** jusqu'à ce qu'un état métastable de **saturation stoechiométrique** soit atteint. La phase solide garde alors une composition constante tout au long de la dissolution. Par la suite, si les barrières cinétiques sont dépassées, le composé peut se dissoudre de manière non-congruente en évoluant alors vers un équilibre thermodynamique.

Le terme de **dissolution congruente** implique le transfert des ions du solide vers la phase aqueuse avec des rapports correspondant à la formule du solide. Cette définition est exprimée par l'équation suivante :



Lors de cette réaction de dissolution congruente, le système, **à un instant donné**, est caractérisé par le **produit d'activité ionique IAP** défini par :

$$IAP = [a(B^+)]^{1-x} \cdot [a(C^+)]^x \cdot [a(A^-)] \quad (\text{I-48})$$

Du point de vue de sa signification, *IAP* joue donc le même rôle que ΣII , grandeur décrite dans le modèle de LIPPMANN. Lorsqu'un état stationnaire de saturation stoechiométrique est atteint, la valeur de *IAP* reste constante au cours du temps et égale la **constante de saturation stoechiométrique K_{SS}** (pour une température et une pression données, à une certaine composition de la solution solide) de telle sorte que :

$$IAP = [a(B^+)]^{1-x} \cdot [a(C^+)]^x \cdot [a(A^-)] = K_{SS} \quad (\text{I-49})$$

Thermodynamiquement, si la solution solide réagit tout en conservant une composition constante, le solide peut être considéré comme une seule phase. De ce fait, l'égalité des potentiels chimiques des composés purs dans différentes phases, suggérée par les

lois d'action de masse des équations I-36 et I-37, n'est pas valable à l'état de saturation stoechiométrique.

La variation d'énergie libre $\Delta\mu_r$ s'écrit alors de la manière suivante lorsque le système atteint un état métastable de saturation stoechiométrique :

$$\Delta\mu_r = (1-x).\mu(B^+) + x.\mu(C^+) + \mu(A^-) - \mu_{SS} = 0 \quad (\text{I-50})$$

Où $\mu(B^+)$, $\mu(C^+)$, $\mu(A^-)$ et μ_{SS} sont respectivement les potentiels chimiques des ions B^+ , C^+ , A^- et de la solution solide $(B_{1-x}C_x)A$.

En reprenant les définitions des potentiels chimiques $\mu(i)$ (équation I-6) pour un composé i et en écrivant la variation d'énergie libre standard de réaction définie par l'équation I-51 :

$$\Delta\mu_r^0 = (1-x).\mu^0(B^+) + x.\mu^0(C^+) + \mu^0(A^-) - \mu_{SS}^0 \quad (\text{I-51})$$

Il est possible d'obtenir la relation suivante ($a(B_{1-x}C_xA)$ correspond à l'activité du solide $B_{1-x}C_xA$) :

$$\Delta\mu_r^0 = -RT \ln \left(\frac{[a(B^+)]^{1-x} \cdot [a(C^+)]^x \cdot [a(A^-)]}{a(B_{1-x}C_xA)} \right) \quad (\text{I-52})$$

A partir des équations précédentes et en supposant que l'activité de la solution solide est égale à 1 (la solution solide étant maintenant représentée par une seule phase), l'expression de la constante de réaction correspondant à la réaction de la dissolution congruente s'écrit :

$$\exp\left(\frac{-\Delta\mu_r^0}{RT}\right) = [a(B^+)]^{1-x} \cdot [a(C^+)]^x \cdot a(A^-) = K_{SS} \quad (\text{I-53})$$

Cette expression peut également s'écrire en fonction des produits de solubilité des pôles purs de la solution solide ([THO-77], [GLY-90], [GLY-91]) :

$$K_{SS} = K_{CA}^x K_{BA}^{(1-x)} a_{CA}^x a_{BA}^{(1-x)} \quad (\text{I-54})$$

Plusieurs points sont à mettre en avant pour K_{SS} :

- La valeur numérique de K_{SS} dépend de la composition de la phase solide. La condition d'atteinte de l'état de saturation stoechiométrique $IAP = K_{SS}$ sera toujours valide pour un état de saturation stoechiométrique mais les valeurs numériques de ces deux expressions vont varier avec x .

- La relation $IAP = K_{SS}$ est valide que les phases impliquées soient stables ou métastables. La seule condition qui permet d'établir les équations précédentes repose sur la composition de la phase solide qui doit rester identique. Si ce n'est pas le cas, ce sont les équations d'équilibres thermodynamiques qui doivent être écrites.

Si les modèles de LIPPMANN et de THORSTENSON et PLUMMER semblent très différents dans leur concept (description d'un état stable thermodynamique par rapport à un état métastable de saturation stoechiométrique), GLYNN [GLY-90] a mis en évidence une relation permettant de relier le produit de solubilité total ΣII de LIPPMANN au produit d'activité ionique IAP de THORSTENSON et PLUMMER.

A partir de l'équation I-49 décrivant le produit d'activité ionique, GLYNN déduit :

$$IAP = a(A^-) \cdot [a(B^+) + a(C^+)] \cdot \left(\frac{a(B^+)}{a(B^+) + a(C^+)} \right)^{(1-x)} \left(\frac{a(C^+)}{a(B^+) + a(C^+)} \right)^x \quad (\text{I-55})$$

Cette équation fait apparaître les paramètres définis dans les diagrammes de LIPPMANN tels que le produit de solubilité total ΣII , $\chi_{B,aq}$ et $\chi_{C,aq}$:

$$\Sigma II = \frac{IAP}{\chi_{B,aq}^{(1-x)} \chi_{C,aq}^x} \quad (\text{I-56})$$

De même, à un état de saturation stoechiométrique :

$$\Sigma II_{SS} = \frac{K_{SS}}{\chi_{B,aq}^{(1-x)} \chi_{C,aq}^x} \quad (\text{I-57})$$

A une composition de solution solide donnée correspond donc une courbe de saturation stoechiométrique ΣII_{SS} fonction de la fraction d'activité aqueuse (contrairement à l'équilibre thermodynamique pour lequel une composition est restreinte à une seule valeur de la fraction d'activité aqueuse). Cette courbe présente un minimum lorsque $\chi_{BA} = \chi_{B,aq} = x$ et $\chi_{CA} = \chi_{C,aq} = 1-x$. Ainsi, pour toutes les compositions de la solution solide, il est possible de tracer une courbe appelée « **courbe de minimum de saturation stoechiométrique** » ΣII_{mss} (également appelée « EGC » de Equal-G curve [GAM-00]) sur le diagramme de LIPPMANN représentant expérimentalement la dissolution congruente. A partir de l'équation I-54, cette courbe a pour équation :

$$\Sigma II_{mss} = \frac{K_{CA}^x K_{BA}^{(1-x)} a_{CA}^x a_{BA}^{(1-x)}}{\chi_{BA}^{(1-x)} \chi_{CA}^x} \quad (\text{I-58})$$

Pour une solution solide idéale, cette équation devient :

$$\Sigma II_{mss} = K_{CA}^x K_{BA}^{(1-x)} \quad (\text{I-59})$$

La figure 15 reprend ces différents concepts sur un diagramme de LIPPMANN établi pour une solution solide idéale.

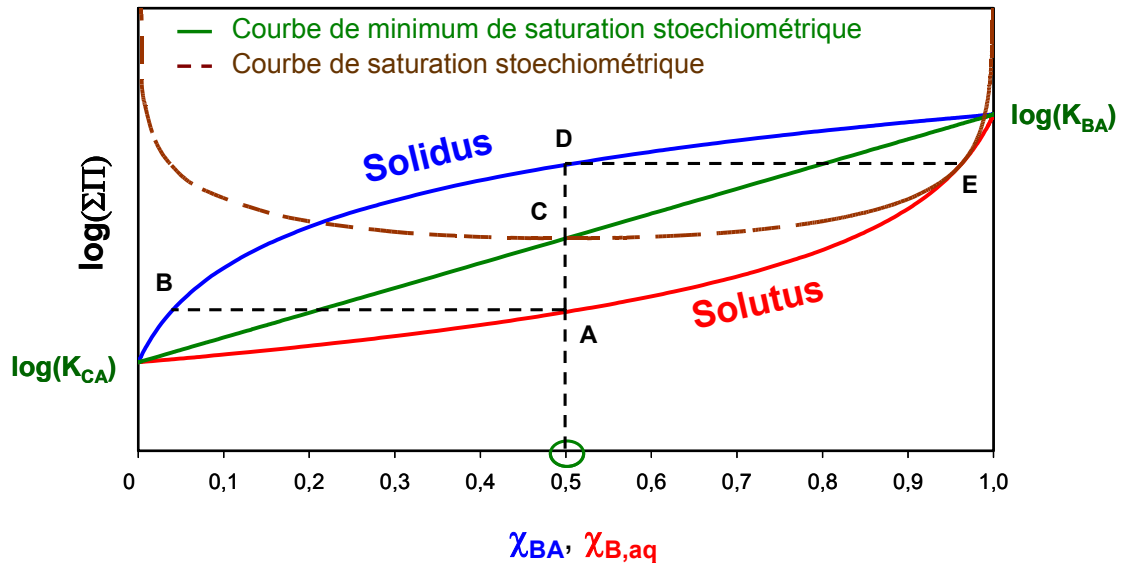


Figure 15: Illustration de l'état de saturation stoechiométrique sur un diagramme de LIPPMANN.

Dans le cas d'une réaction de dissolution du composé $B_{0,5}C_{0,5}A$, la valeur du produit de solubilité total augmente progressivement jusqu'à atteindre la courbe du solutus et le point A. Ce point correspond à un état de **saturation primaire** [GLY-90] qui est défini, pour une dissolution congruente, comme le premier état pour lequel la solution aqueuse est saturée par rapport à une phase solide secondaire (dont la composition est donnée par le point B). En raison de restrictions cinétiques, ce composé ne précipite pas et la dissolution congruente se poursuit jusqu'à atteindre le point C. Ce dernier correspond au minimum de la courbe de saturation stoechiométrique pour la composition étudiée (courbe marron). Il se trouve donc aussi sur la courbe de minimum de saturation stoechiométrique (courbe verte). Cette dernière droite est donc établie pour différentes compositions de la solution solide à l'état métastable de saturation stoechiométrique. Pour une même composition de la solution solide, l'état d'équilibre thermodynamique est défini sur le solidus (au niveau du point D) et la teneur dans la solution aqueuse est donnée par le point E, intersection entre une ligne droite horizontale partant du solidus et le solutus.

En raison de restrictions cinétiques, THORSTENSON et PLUMMER ont noté que l'équilibre thermodynamique entre une solution solide et une phase aqueuse est rarement atteint. Un autre modèle mathématique a alors été introduit afin de représenter et modéliser cet état d'équilibre thermodynamique à partir de données hors équilibre mesurées à un état métastable de saturation stoechiométrique liées à une réaction de dissolution congruente.

III.5. Discussion

De nombreux débats sont encore ouverts quant à l'utilisation des modèles décrits précédemment. Par exemple, LIPPMANN s'est toujours opposé au concept de saturation stoechiométrique et à l'obtention de données thermodynamiques à partir de mesures provenant d'un équilibre métastable [GAM-00].

Afin de contourner ce problème, KÖNISBERGER et GAMSJÄGER [KON-87] ont proposé, plus récemment, une **théorie unifiée** afin de dériver les propriétés thermodynamiques des états d'équilibres de LIPPMANN et des états de saturation stoechiométrique suivant les mêmes considérations théoriques (la théorie est présentée en annexe 2). Leur objectif tend à valider le recours au modèle de THORSTENSON et PLUMMER par rapport aux critiques de LIPPMANN pour des solutions solides se dissolvant de manière congruente. **Dans le cadre de cette étude, les modèles de LIPPMANN et de THORSTENSON et PLUMMER sont retenus et pris en considération.**

III.6. Cas des solutions solides non-idéales

Les équations développées avec les modèles précédents s'appuient sur la notion d'activité des composés solides et des ions en solution. Si l'expression de l'activité en solution a été introduite précédemment, **le développement d'une méthode permettant le calcul des coefficients d'activité dans la solution solide $\gamma(BA)$ et $\gamma(CA)$ est nécessaire pour modéliser les équilibres dans le cas où la solution solide n'est plus idéale.** Plusieurs cas ont été reportés dans la littérature ([LIP-80], [PRI-00], [BAR-02], [FER-06], [BRU-07]...) et sont détaillés ci-dessous en fonction du type de modèle pris en compte.

III.6.1. Application au modèle de LIPPMANN

La description des propriétés thermodynamiques des solutions solides non-idéales nécessite la connaissance de l'énergie libre d'excès de mélange G^E d'une solution solide.

SAXENA [SAX-73] a établi une relation (équation I-60) donnant les coefficients d'activité des composés dans la solution solide en fonction de l'énergie libre d'excès de mélange :

$$RT \cdot \ln[\gamma(\text{BA})] = G^E + (1 - \chi_{\text{BA}}) \frac{\partial G^E}{\partial \chi_{\text{BA}}} \text{ et } RT \cdot \ln[\gamma(\text{CA})] = G^E - \chi_{\text{BA}} \frac{\partial G^E}{\partial \chi_{\text{BA}}} \quad (\text{I-60})$$

Il existe plusieurs modèles donnant cette grandeur d'excès en fonction de la composition de la solution solide. Le plus couramment utilisé est celui de GUGGENHEIM [GUG-37] qui a suggéré que cette fonction d'excès de mélange pour une solution solide peut être modélisée comme une fonction de la composition par l'expression semi-empirique suivante :

$$\begin{aligned} G^E &= RT \cdot [\chi_{\text{BA}} \cdot \ln[\gamma(\text{BA})] + (1 - \chi_{\text{BA}}) \ln[\gamma(\text{CA})]] \\ &= RT \cdot \chi_{\text{BA}} \cdot \chi_{\text{CA}} [a_0 + a_1(\chi_{\text{BA}} - \chi_{\text{CA}}) + a_2(\chi_{\text{BA}} - \chi_{\text{CA}})^2 + \dots] \end{aligned} \quad (\text{I-61})$$

Les coefficients a_i sont sans dimension et permettent de caractériser l'état d'idéalité de la solution solide. Si tous les coefficients sont nuls, la solution solide est **idéale**. Si le terme a_0 est différent de zéro, la solution solide est dite **régulière**. Si a_0 et a_1 sont différents de zéro, alors la solution solide est **sous-régulière**. Dans la majorité des cas, le terme a_0 suffit pour décrire le système.

Pour une solution solide régulière, les coefficients d'activité se calculent alors à partir des deux équations précédentes :

$$\ln[\gamma(\text{BA})] = \chi_{\text{CA}}^2 \times a_0 \text{ et } \ln[\gamma(\text{CA})] = \chi_{\text{BA}}^2 \times a_0 \quad (\text{I-62})$$

En remplaçant cette expression dans le produit de solubilité total du modèle de LIPPMANN (équation I-42), il devient :

$$\Sigma \Pi_{\text{éq}} = \chi_{\text{BA}} e^{a_0(1-\chi_{\text{BA}})^2} K_{\text{BA}} + (1 - \chi_{\text{BA}}) e^{a_0\chi_{\text{BA}}^2} K_{\text{CA}} \quad (\text{I-63})$$

Il est ainsi clair que la fonction du produit de solubilité total devient plus complexe que dans le cas d'une solution idéale. La dérivée de cette fonction par rapport à χ_{BA} permet de la caractériser :

$$\frac{d\Sigma \Pi_{\text{éq}}}{d\chi_{\text{BA}}} = K_{\text{BA}} e^{a_0(1-\chi_{\text{BA}})^2} [1 + 2a_0\chi_{\text{BA}}^2 - 2a_0\chi_{\text{BA}}] - K_{\text{CA}} e^{a_0\chi_{\text{BA}}^2} [1 + 2a_0\chi_{\text{BA}}^2 - 2a_0\chi_{\text{BA}}] \quad (\text{I-64})$$

La résolution de cette équation dépend de la valeur de a_0 . En effet, la fonction dérivée s'annule pour :

$$K_{\text{BA}} e^{a_0(1-\chi_{\text{BA}})^2} [1 + 2a_0\chi_{\text{BA}}^2 - 2a_0\chi_{\text{BA}}] = K_{\text{CA}} e^{a_0\chi_{\text{BA}}^2} [1 + 2a_0\chi_{\text{BA}}^2 - 2a_0\chi_{\text{BA}}] \quad (\text{I-65})$$

Deux cas se présentent alors en fonction de la valeur de a_0 :

- **Si a_0 est inférieur à 2**

L'équation I-65 devient :

$$K_{BA} e^{a_0(1-\chi_{BA})^2} = K_{CA} e^{a_0\chi_{BA}^2} \quad (\text{I-66})$$

De ce fait, le maximum de cette fonction se situe pour χ_{BA}^{max} :

$$\chi_{BA}^{max} = \frac{1}{2} - \frac{\ln K_{BA} - \ln K_{CA}}{2a_0} \quad (\text{I-67})$$

Si ce maximum est compris entre 0 et 1, cette composition correspond à la représentation d'un **alyotrope** sur un diagramme de LIPPMANN (comme un azéotrope pour les diagrammes de phase des équilibres liquide-gaz). Un exemple d'alyotrope est illustré sur la figure 16.

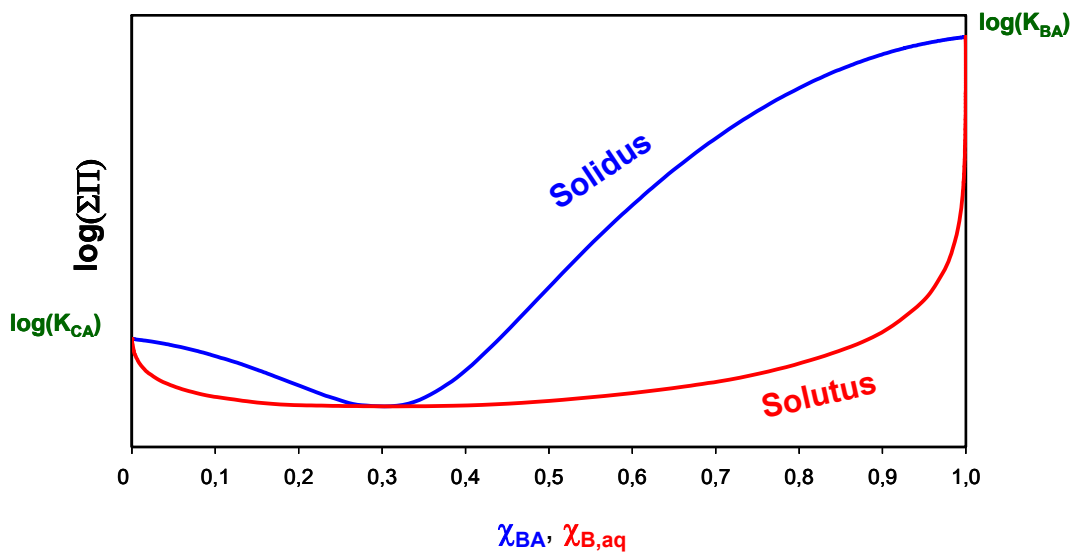


Figure 16 : Exemple de diagramme de LIPPMANN alyotropique dans le cas d'une solution solide régulière.

- **Si a_0 est supérieur à 2**

Il apparaît alors que le produit de solubilité total peut comprendre plus d'un extremum. Ces extrema sont localisés à une certaine fraction molaire qui est calculée à partir de l'équation I-68 :

$$\chi_{BA}^{ext} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{2a_0}} \quad (\text{I-68})$$

Dans ce cas, deux extrema existent et sont symétriques par rapport à $\chi_{BA} = 0,5$. Le diagramme de LIPPMANN suivant (figure 17) illustre cette situation.

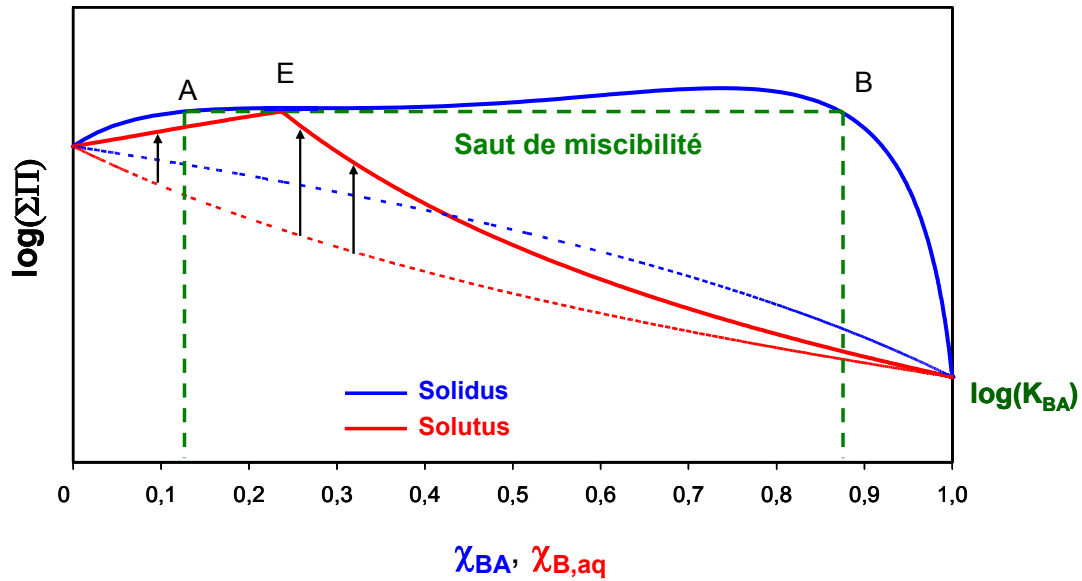


Figure 17 : Exemple de diagramme de LIPPMANN présentant un saut de miscibilité ; cas d'une solution solide non-idéale régulière.

Sur cette figure sont représentés en pointillés le diagramme de LIPPMANN pour une solution solide idéale et en traits pleins le diagramme de LIPPMANN pour une solution non-idéale régulière. **Ainsi, la non-idéalité de la solution solide entraîne sa déstabilisation du fait de l'augmentation de la « solubilité »** (représentée par les flèches noires verticales) **par rapport au modèle idéal.**

Par ailleurs, un **saut de miscibilité** apparaît clairement sur la figure 17. Le saut de miscibilité est caractérisé par les deux points A et B, obtenus à partir du **point eutectique E** et de l'intersection d'une droite horizontale avec le solidus. Cette zone ainsi définie délimite la région de non miscibilité, à l'intérieur de laquelle les solutions solides seront complètement instables. Ainsi, deux phases co-existent dans cette zone (l'une riche en BA l'autre en CA) au sein d'une phase aqueuse dont la teneur est imposée par la composition eutectique. La particularité de ce saut de miscibilité tient également à la position des points de limite de miscibilité dont les compositions sont symétriques par rapport à 0,5 (mais différentes des extrema définis dans l'équation précédente).

III.6.2. Application au modèle de THORSTENSON et PLUMMER

Dans le cas d'une réaction de dissolution congruente et l'atteinte d'un état métastable de saturation stoechiométrique, la courbe du logarithme du minimum de produit de solubilité ΣII_{mSS} n'est plus une droite. En reprenant les équations I-54 et I-57, ΣII_{mSS} devient :

$$\Sigma\Pi_{mss} = \frac{K_{CA}^x K_{BA}^{(1-x)} a_{CA}^x a_{BA}^{(1-x)}}{\chi_{BA}^{(1-x)} \chi_{CA}^x} = K_{CA}^x \cdot K_{BA}^{(1-x)} \cdot [\gamma(BA)]^{1-x} \cdot [\gamma(CA)]^x \quad (I-69)$$

Le passage au logarithme donne alors :

$$\log(\Sigma\Pi_{mss}) = x \log(K_{CA}) + (1-x)\log(K_{BA}) + (1-x)\log[\gamma(BA)] + x\log[\gamma(CA)] \quad (I-70)$$

A partir de l'équation de GUGGENHEIM (I-61) et sachant que, pour une dissolution congruente, x est égal à χ_{BA} :

$$\log(\Sigma\Pi_{mss}) = \chi_{BA} \log(K_{CA}) + (1 - \chi_{BA})\log(K_{BA}) + \frac{1}{\ln(10)} \cdot \frac{G^E}{RT} \quad (I-71)$$

Pour une solution solide régulière, la relation entre $\Sigma\Pi_{mss}$ et χ_{BA} est :

$$\log(\Sigma\Pi_{mss}) = -2a_0\chi_{BA}^2 + \chi_{BA} [\log(K_{CA}) - \log(K_{BA}) + 2a_0] + \log(K_{BA}) \quad (I-72)$$

La figure 18 illustre le type de courbe obtenue sur le diagramme de LIPPMANN pour la dissolution congruente d'une solution solide régulière.

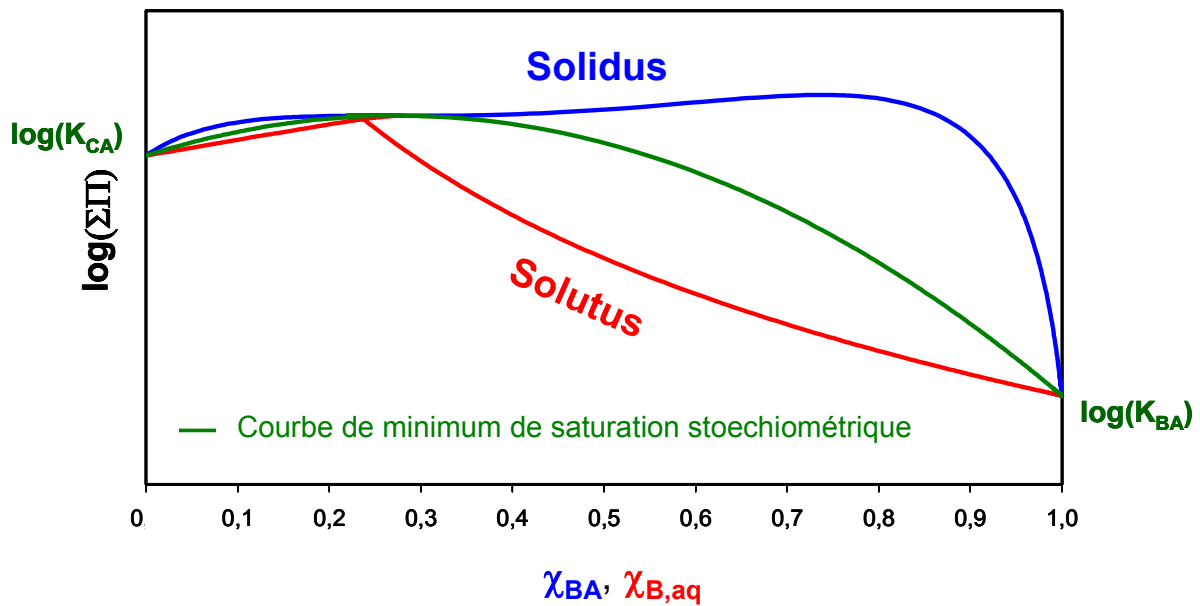


Figure 18 : Exemple de diagramme de LIPPMANN présentant un saut de miscibilité ; cas d'une solution solide non-idéale régulière avec une représentation de l'état de saturation stoechiométrique.

Dans le cadre de la modélisation des équilibres entre une solution solide et une phase aqueuse, les modèles de LIPPMANN et THORSTENSON et PLUMMER dépendent des coefficients d'activité de la solution solide et donc de son idéalité. Cette notion est caractérisée mathématiquement par une expression semi-empirique qui conditionne la représentation du diagramme de LIPPMANN.

III.7. Conclusion partielle

Tous les éléments théoriques apportés précédemment permettent d'appréhender la notion de coprécipitation au travers de la thermodynamique. Ces éléments sont résumés dans les points suivants :

(i) **Il est possible d'écrire la loi d'action de masse pour un équilibre de coprécipitation au travers de deux équations que sont les produits de solubilité des pôles purs de la solution solide.** De ce fait, l'évaluation de la sursaturation pour cet équilibre est envisageable,

(ii) **La représentation et la modélisation des états d'équilibres thermodynamiques pour un système binaire solution solide-phase aqueuse sont possibles à partir de la notion de produit de solubilité total ΣII introduite par LIPPMANN.** Cette grandeur, qui caractérise le « produit de solubilité » de la solution solide, est exprimée par deux équations en fonction des produits de solubilité des pôles purs de la solution solide et de l'idéalité de cette dernière. Ces deux équations, le solidus et le solutus, sont couramment représentées sur un diagramme de LIPPMANN en fonction de deux échelles d'abscisse superposées qui caractérisent la composition dans la solution solide et dans la phase aqueuse.

D'un point de vue pratique, les concepts présentés ont une incidence majeure sur la présente étude car ils définissent la méthodologie à appliquer :

- Il convient, dans un premier temps, de déterminer si l'interaction entre la solution solide et la phase aqueuse est congruente. Cela implique donc d'étudier la solubilité pour différentes compositions de la solution solide. Si l'interaction est congruente, le modèle de THORSTENSON et PLUMMER peut être appliqué dès lors qu'un état métastable de saturation stoechiométrique est atteint. Si l'interaction n'est pas congruente, un état d'équilibre thermodynamique doit être caractérisé afin d'avoir recours au modèle de LIPPMANN,

- En parallèle, les différentes variables de ces modèles (produit de solubilité total ou constante de saturation stoechiométrique, fraction d'activité aqueuse) sont exprimées par rapport aux activités (ou concentrations si la force ionique est constante) des espèces élémentaires (c'est-à-dire sous leur forme libre) en solution. L'évaluation de ces différentes données s'appuie donc sur une représentation précise des équilibres en solution et notamment sur une mesure adéquate des concentrations des différentes espèces aqueuses. A partir de ces données, il est alors envisageable de calculer ces variables pour toutes les compositions étudiées de la solution solide,

- A partir de l'évolution déduite du produit de solubilité total ou de la constante de saturation stoechiométrique en fonction de la composition de la solution solide, l'idéalité de cette dernière peut être caractérisée par la modélisation du système au moyen des paramètres semi-empiriques introduits par GUGGENHEIM [GUG-37] et des produits de solubilité des pôles purs de la solution solide.

IV. DONNEES DE BASE DES SYSTEMES ETUDIES

Les considérations théoriques exposées précédemment permettent de définir les objectifs et la méthodologie à suivre pour l'étude des solutions solides. Néanmoins, dans le cadre de la coprécipitation oxalique d'uranium(IV) et de plutonium(III), les propriétés chimiques particulières de ces éléments en milieu nitrique (milieu fréquemment utilisé dans l'industrie nucléaire) rendent cette étude plus délicate. **De surcroît, la manipulation des actinides est contraignante en raison de leur radioactivité.** Il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance de leurs propriétés pour optimiser les expériences. Au travers de cette quatrième partie, les propriétés oxydo-réductrices des actinides étudiés (uranium, plutonium et américium) sont d'abord introduites. Les analogies entre actinides et lanthanides sont évoquées dans cette même partie, afin de montrer qu'il est envisageable d'utiliser les lanthanides(III) comme des simulants non radioactifs des actinides(III).

IV.1. Propriétés oxydo-réductrices des actinides étudiés en milieu acide nitrique

Dans la première partie de ce travail, il a été précisé, qu'à la suite de recherches approfondies, la coprécipitation d'actinides au degré d'oxydation (III) et (IV) semble la plus adaptée à une coconversion quantitative d'un mélange d'actinides et notamment de l'uranium(IV) et du plutonium(III). La stabilisation collective des actinides sous ces deux degrés d'oxydation représente une étape essentielle avant la coprécipitation par l'acide oxalique. Les propriétés oxydo-réductrices de l'uranium, du plutonium et de l'américium sont donc introduites.

IV.1.1. L'uranium

Pour cet actinide, trois degrés d'oxydation sont stables ou métastables en milieu acide : les degrés IV (U^{4+}), V (UO_2^+) et VI (UO_2^{2+}) [MOI-08]. Les potentiels des différents couples impliqués sont donnés sur la figure 19.

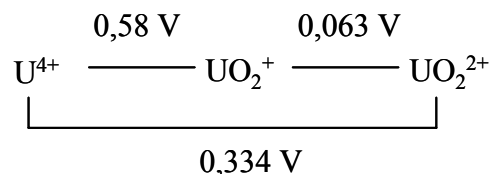


Figure 19 : Potentiels d'oxydo-réduction normaux (/ESH) des couples de l'uranium en milieu 1M HClO₄ (T = 25°C) [VIT-99].

Industriellement, l'uranium(IV) est utilisé en milieu acide nitrique. En raison notamment de la température et des rayons ionisants, l'acide nitrique est instable et conduit à la formation d'espèces telles que l'acide nitreux (HNO₂). Le potentiel de la solution acide est alors de l'ordre de 1,0 V/ENH [MOI-08]. Sachant que, dans ce milieu, l'uranium au degré d'oxydation V se dismute spontanément en uranium(IV) et en ion uranyle(VI), le couple d'intérêt sera UO₂²⁺/U⁴⁺ dont le potentiel est de 0,334 V/ESH. De ce fait, **l'uranium au degré IV n'est pas stable thermodynamiquement en solution nitrique.**

D'un point de vue industriel, la stabilisation de l'uranium au degré IV se fait grâce à l'utilisation d'un agent anti-nitreux : le **nitrate d'hydrazinium** de formule (N₂H₅)NO₃. Le cation N₂H₅⁺, très réducteur, peut réagir suivant trois processus d'oxydation [CAM-97] :

- Un processus à 1 électron : N₂H₅⁺ ↔ NH₄⁺ + 0,5 N₂ + e⁻ + H⁺,
- Un processus à 2 électrons : N₂H₅⁺ ↔ 0,5 NH₄⁺ + 0,5 HN₃ + 2e⁻ + 2,5 H⁺, **(IV-44)**
- Un processus à 4 électrons : N₂H₅⁺ ↔ N₂ + 4e⁻ + 5 H⁺.

Seul le potentiel de la dernière réaction a été publié, il vaut -0,23 V/ESH [CAM-97]. Cette valeur, comparée au potentiel de 1 V/ENH de l'acide nitreux, indique que les ions hydrazinium en solution nitrique réagissent avec l'acide nitreux empêchant ainsi l'oxydation de l'uranium au degré VI et stabilisant le degré d'oxydation IV.

Remarque : Si la métastabilité de l'uranium(IV) est strictement exacte d'un point de vue thermodynamique, la formation de liaison transdioxo est une contrainte cinétique forte à la formation de l'uranium(VI) à partir de l'uranium(IV), ce qui accroît la **métastabilité** de ce dernier degré d'oxydation.

IV.1.2. Le plutonium

Les potentiels d'oxydo-réduction des espèces stables du plutonium en milieu acide sont donnés dans la figure 20.

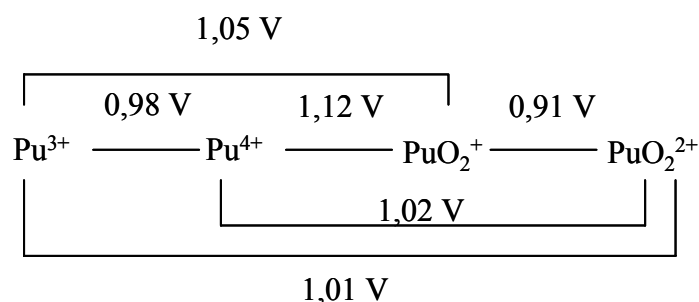


Figure 20 : Potentiels d'oxydo-réduction normaux (/ESH) des couples du plutonium en milieu 1M HClO₄ (T = 25°C) [VIT-99].

Ces potentiels sont tous proches de 1,0 V/ESH. Ces quatre degrés d'oxydation peuvent donc coexister en milieu acide. Dans les conditions étudiés (pH < 1), **le plutonium au degré d'oxydation IV est l'état le plus stable**. En effet, la présence d'acide nitreux entraîne l'oxydation rapide du plutonium(III) en plutonium(IV). De plus, le plutonium(V) se dismute spontanément en plutonium(IV) et en plutonium(VI), ce dernier étant réduit par l'acide nitreux pour donner du plutonium(IV).

En raison du potentiel réducteur de N₂H₅⁺, il apparaît, d'un point de vue thermodynamique, que ceux-ci sont capables de réduire le plutonium(IV) en plutonium(III). D'un point de vue cinétique, cette réaction est considérée comme lente en dessous de 50°C [KOL-87] et il est nécessaire de chauffer le système pour que cette réduction soit quantitative.

IV.1.3. L'américium

Les propriétés électrochimiques de l'américium sont singulières. En effet, en raison d'un potentiel redox du couple Am⁴⁺/Am³⁺ élevé (2,62V/ESH [VIT-99]), le degré d'oxydation IV est instable et entraîne la formation, par dismutation, de Am(III) et Am(V). Ce dernier n'est pas stable en milieu nitrique tout comme Am(VI). **Ainsi, l'espèce la plus stable et la seule considérée dans cette étude est l'américium(III).**

IV.1.4. Particularité du mélange de plutonium et d'uranium en milieu acide nitrique

Dans le cadre de la coprécipitation oxalique de type U(IV)-Pu(III), la stabilisation de ces degrés d'oxydation en solution est indispensable. Dans cette optique, la stabilité de l'uranium(IV) et du plutonium(III) est assurée par la présence d'un agent anti-nitreux (le nitrate d'hydrazinium) dans les solutions de précipitation. Le recours à ce cation monochargé a une autre conséquence non négligeable. Vis-à-vis d'études structurales récemment réalisées [CHA-05c], il est apparu que les ions hydrazinium (ainsi que les ions oxonium H₃O⁺)

s'incorporent dans les canaux de la structure hexagonale pour jouer le rôle de **compensateur de charge** lors de l'incorporation du plutonium (III). La formule du composé étudié devient $(N_2H_5, H_3O)_{1+x}U(IV)_{1-x}Pu(III)_x(C_2O_4)_{2,5}, nH_2O$.

L'opération de coprécipitation oxalique de type U(IV)-Pu(III) exige, au préalable, une étape de stabilisation de ces deux actinides à leur plus bas degré d'oxydation par le recours à un agent réducteur. Industriellement, le nitrate d'hydrazinium est employé. Le cation monochargé $N_2H_5^+$ s'incorpore, au même titre que les ions H_3O^+ , dans la structure cristalline de l'oxalate mixte hexagonal pour jouer le rôle de compensateur de charge.

IV.2. Similitudes actinides/lanthanides

Les lanthanides et les actinides sont deux familles d'éléments qui occupent la position singulière du bloc *f* au sein de la classification périodique de Mendeleïev. En radiochimie, l'analogie entre les actinides et les lanthanides est souvent utilisée, notamment pour les éléments trivalents de chaque famille ([GSC-94], [SEA-93]). Ainsi, par rapport aux **contraintes de manipulation des actinides** (radiotoxicité de ces éléments, gestion des effluents et des déchets..), les lanthanides sont souvent utilisés comme des simulants non radioactifs.

Les paragraphes suivants ont pour objectif de mettre en avant les similitudes existantes entre ces deux familles et d'aborder les propriétés fondamentales des différents ions.

IV.2.1. Configuration électronique

La réactivité des éléments chimiques est relative aux propriétés électroniques de ceux-ci. Les configurations électroniques des actinides et des lanthanides sont indiquées dans le tableau 1. Ainsi, ces éléments présentent la particularité d'un remplissage progressif des couches *4f* pour les lanthanides et *5f* pour les actinides [SEA-93]. Cependant, les orbitales de valence *f* se situent dans les couches électroniques profondes. De ce fait, les électrons de ces niveaux n'interagissent que faiblement avec les électrons des ligands présents à leur voisinage et leurs propriétés électroniques ne sont donc que faiblement affectées par un changement d'environnement dû à la proximité de ligands par exemple. En d'autres termes, leur réactivité peut être considérée comme similaire.

Cependant, une légère différence de configuration existe pour les actinides les plus légers (c'est-à-dire du protactinium à l'américium) par rapport aux lanthanides. En effet, pour

ces actinides, les électrons $5f$ sont plus délocalisés que leurs analogues $4f$ et participent donc, de manière plus importante, aux échanges électroniques avec d'autres ligands.

Série des lanthanides				Série des actinides			
Z	Symbole	Elément	Configuration	Z	Symbole	Elément	Configuration
57	La	Lanthane	$[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$	89	Ac	Actinium	$[\text{Rn}]5f^06d^17s^2$
58	Ce	Cérium	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	90	Th	Thorium	$[\text{Rn}]5f^16d^27s^2$
59	Pr	Praséodyme	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	91	Pa	Protactinium	$[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$
60	Nd	Néodyme	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	92	U	Uranium	$[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$
61	Pm	Prométhéum	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	93	Np	Neptunium	$[\text{Rn}]5f^46d^17s^2$
62	Sm	Samarium	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	94	Pu	Plutonium	$[\text{Rn}]5f^67s^2$
63	Eu	Europium	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	95	Am	Américium	$[\text{Rn}]5f^77s^2$
64	Gd	Gadolinium	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	96	Cm	Curium	$[\text{Rn}]5f^76d^17s^2$
65	Tb	Terbium	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	97	Bk	Berkélium	$[\text{Rn}]5f^97s^2$
66	Dy	Dysprosium	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	98	Cf	Californium	$[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$
67	Ho	Holmium	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	99	Es	Einsteinium	$[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$
68	Er	Erbium	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	100	Fm	Fermium	$[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$
69	Tm	Thulium	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	101	Md	Menélévium	$[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$
70	Yb	Ytterbium	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	102	No	Nobélium	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$
71	Lu	Lutétiun	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	103	Lr	Lawrencium	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^17s^2$

Tableau 1 : Configuration électronique des lanthanides et des actinides.

Par ailleurs, étant donné la configuration électronique des lanthanides, ces éléments, lorsqu'ils sont en solution, perdent, de manière générale, un électron de la couche f et deux électrons de la couche s . La plupart des lanthanides se présentent donc en solution (et notamment en milieu nitrique) sous la forme d'un cation trivalent stable. **Ces éléments peuvent donc être assimilés à des simulants des actinides(III).**

IV.2.2. Rayon ionique

Que ce soit en chimie du solide ou en chimie en solution, la taille du cation impliqué dans un système est une caractéristique importante car elle dépend du degré d'oxydation et de l'environnement de l'espèce étudiée. Afin de comparer ces données pour les actinides et les

lanthanides, il convient d'étudier les rayons ioniques en fonction du degré d'oxydation des éléments et de leur nombre de coordination. Ce travail a été effectué par SHANNON [SHA-76] et DAVID [DAV-86] ; les valeurs sont données dans le tableau 2.

La première similitude entre les deux systèmes fait état d'une diminution régulière du rayon ionique (pour un même nombre de coordination) le long de la série des lanthanides et des actinides. Cette observation, qui est réalisée pour l'ensemble des degrés d'oxydation, illustre une nouvelle analogie par rapport à un comportement chimique proche.

De plus, il apparaît que des lanthanides tels que le cérium, le néodyme ou encore le samarium présentent des rayons ioniques proches d'actinides d'intérêt au degré d'oxydation III comme respectivement le plutonium, l'américium et le curium. La charge effective des noyaux étant alors relativement proches, ces lanthanides figurent comme de potentiels simulants non radioactifs des actinides(III).

Ion	Rayon ionique (Å)				Ion	Rayon ionique (Å)			
	NC = 6	NC = 8	NC = 9	NC = 10		NC = 6	NC = 8	NC = 9	NC = 10
<i>Ions trivalents</i>									
La	1,032	1,160	1,216	1,27	Ac	1,12	1,26		
Ce	1,010	1,143	1,196	1,25					
Pr	0,990	1,126	1,179		Pa	1,05	1,20		
Nd	0,983	1,109	1,163		U	1,028	1,160		
Pm	0,970	1,093	1,144		Np	1,011	1,141		
Sm	0,958	1,079	1,132		Pu	0,995	1,123		
Eu	0,947	1,066	1,120		Am	0,980	1,106		
Gd	0,938	1,053	1,107		Cm	0,970	1,094		
Tb	0,923	1,040	1,095		Bk	0,955	1,077		
Dy	0,912	1,027	1,083		Cf	0,945	1,066		
Ho	0,901	1,015	1,072		Es	0,934	1,053		
Er	0,890	1,004	1,062		Fm	0,922	1,040		
Tm	0,880	0,994	1,052		Md	0,912	1,028		
Yb	0,868	0,985	1,042		No	0,902	1,017		
Lu	0,861	0,977	1,032		Lr	0,896	1,010		
<i>Ions tétravalents</i>									
Ce	0,87	0,97			Th	0,932	1,048	1,09	1,13
Pr	0,85	0,96			Pa	0,906	1,016		
Tb	0,76	0,88			U	0,889	0,997	1,05	
					Np	0,874	0,980		
					Pu	0,859	0,962		
					Am	0,848	0,950		
					Cm	0,841	0,942		
					Bk	0,833	0,932		

Tableau 2 : Quelques rayons ioniques des lanthanides et actinides ([SHA-76], [DAV-86]) en fonction du nombre de coordination (NC).

IV.2.3. Réactions de complexation

Précédemment, il a été démontré que les réactions de complexation prennent une part importante dans le cadre de l'évaluation de la solubilité et des constantes thermodynamiques associées. Pour la présente étude, les principales interactions s'effectuent entre les actinides et/ou lanthanides avec les ions oxalate.

Le tableau 3 reprend quelques données importantes de la littérature concernant la complexation des actinides(III) et des lanthanides(III) avec les ions oxalate.

Réaction	Force ionique (mol/L)	T(°K)	K	Référence
$Ce^{3+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Ce(C_2O_4)^+$	0	298	$9,33.10^5$	[SCH-01]
$Nd^{3+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Nd(C_2O_4)^+$	0	298	$2,04.10^6$	[SCH-01]
$Sm^{3+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Sm(C_2O_4)^+$	0	298	$2,69.10^6$	[SCH-01]
$Am^{3+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Am(C_2O_4)^+$	0	298	$(3,24 \pm 0,95).10^6$	[HUM-05]
$Pu^{3+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Pu(C_2O_4)^+$	0	298	$3,16.10^8$	[HUM-05]
$Ce^{3+} + 2 C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Ce(C_2O_4)_2^-$	0	298	$7,24.10^{10}$	[SCH-01]
$Nd^{3+} + 2 C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Nd(C_2O_4)_2^-$	0	298	$6,61.10^{10}$	[SCH-01]
$Sm^{3+} + 2 C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Sm(C_2O_4)_2^-$	0	298	$1,20.10^{11}$	[SCH-01]
$Am^{3+} + 2 C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Am(C_2O_4)_2^-$	0	298	$(5,13 \pm 1,89).10^{10}$	[HUM-05]
$Pu^{3+} + 2 C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Pu(C_2O_4)_2^-$	0	298	$5,01.10^{12}$	[HUM-05]

Tableau 3 : Constantes de complexation d'actinides(III) et de lanthanides(III) avec les ions oxalate tirées de la littérature.

La comparaison des constantes thermodynamiques de complexation montre une similitude de comportement en solution oxalique entre l'américium(III) et les lanthanides(III). L'origine des légers écarts provient probablement du mode de calcul des constantes de complexation à force ionique nulle. SCHIJF *et al.* [SCH-01] se sont basés sur la modélisation des constantes de complexation entre l'euprimum et les ions oxalate (provenant des données de la littérature) en fonction de la force ionique. En supposant que la variation de ces constantes avec la force ionique est la même quel que soit l'ion lanthanide considéré, ces auteurs ont ainsi déduit les constantes de complexation thermodynamiques dont celles du cérium, du néodyme et du samarium indiquées dans le tableau 3 (l'incertitude n'est pas précisée). HUMMEL *et al.* [HUM-05] ont également regroupé les constantes de la littérature

de l'américium(III) pour revenir à la constante de complexation de cet actinide avec les ions oxalate à dilution infinie.

Les données relatives au plutonium(III) semblent plus éloignées. En réalité, les valeurs indiquées dans le tableau 3 ont été calculées par HUMMEL *et al.* [HUM-05] à partir des mesures expérimentales de solubilité (méthode couramment utilisée pour estimer les constantes de complexation) de différents auteurs. Néanmoins, étant donné l'instabilité de cet actinide au degré III vis-à-vis de l'oxydation, HUMMEL *et al.* ne peuvent garantir la justesse des valeurs calculées. Pour cette raison, nous considérerons que les lanthanides(III) simulent correctement le comportement du plutonium(III) vis-à-vis de la complexation par les ions oxalate.

IV.2.4. Comportement à la coprécipitation oxalique

Des études récentes ([CHA-05a], [CHA-08]) ont été menées afin de caractériser l'influence du cation trivalent sur la structure du coprécipité oxalate formé dans les conditions industrielles. Ainsi, en plus d'essais à partir d'uranium(IV) et de plutonium(III) conduits depuis 1999 sur l'installation ATALANTE [GRA-02], des expériences ont été effectuées à partir d'uranium(IV) et de cérium(III) [GRA-01b], de néodyme(III), de samarium(III), d'américium(III) ([CHA-05a], [CHA-08]) et de curium(III) [GRA-09].

Dans le cas du cérium et du néodyme, le comportement dans la solution solide s'est révélé similaire à celui du plutonium(III). Ainsi, des composés de structure hexagonale de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Ln}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$) sont principalement synthétisés dans la suite, composés présentant **un domaine de solution solide s'étendant pour des valeurs de x comprises entre 0 à 0,5**. Pour des valeurs supérieures à 0,5, l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,5}\text{U}(\text{IV})_{0,5}\text{Ln}(\text{III})_{0,5}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ est formé avec une phase secondaire de formule $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}$.

Les essais de coprécipitation entre l'uranium(IV) et le samarium(III) ont donné des résultats différents. Pour des rapports molaires $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{U})$ compris entre 10 et 30 %, un oxalate mixte de structure hexagonale est synthétisé. Néanmoins, entre 30 et 50 %, un mélange de phases est caractérisé. Ainsi, deux composés mixtes, l'un de structure hexagonale et l'autre de structure quadratique de formule $\text{M}_{1-x}[\text{Sm}(\text{III})_{1-x}\text{U}(\text{IV})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}], n\text{H}_2\text{O}$ sont formés. Entre 50 et 70 %, seule la phase quadratique est obtenue. Au-delà de ce pourcentage, un mélange d'oxalate mixte quadratique et d'oxalate de samarium(III) décahydraté est formé.

Enfin, étant donné les faibles quantités d'américium et de curium manipulables en pratique aisément, seuls des oxalates mixtes présentant un rapport molaire

An(III)/(An(III)+U) (An(III) = Am et Cm) inférieur à 10 % ont été copécipités [GRA-09]. Dans ce cas, ce composé présente une structure hexagonale semblable à celles du système U(IV)-Pu(III).

En raison des contraintes de manipulation des actinides, le recours à des simulants est envisagé. A partir des différentes analogies existantes entre lanthanides(III) et actinides(III), que ce soit en chimie du solide (notamment par rapport au comportement à la copécipitation oxalique) ou en chimie en solution, le cérium(III) et le néodyme(III) figurent comme les simulants non radioactifs les plus pertinents du plutonium(III) et de l'américium(III).

V. CONCLUSION ET ORIENTATIONS D'ETUDES

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement des nouveaux concepts de traitement du combustible ayant recours en particulier à la coconversion en oxyde d'un mélange d'uranium et de plutonium en solution pour optimiser le recyclage de ces éléments. Plus précisément, **l'étude globale a pour objectif la modélisation de l'étape de synthèse du précurseur de cet oxyde, formé par copécipitation.**

Les données regroupées dans le premier chapitre au niveau du procédé industriel de coconversion, des étapes élémentaires de la précipitation, des modèles thermodynamiques de la copécipitation ainsi que de la chimie des actinides et des lanthanides confortent les orientations données à la présente étude, orientations synthétisées ci-dessous.

V.1. Positionnement

Les voies de coconversion développées à l'heure actuelle au CEA s'appuient sur le retour d'expérience de la conversion oxalique du plutonium(IV) du procédé PUREX. Ainsi, la coconversion oxalique de l'uranium(IV) et du plutonium(III) est aujourd'hui l'une des solutions industrielles envisagées car elle permet la synthèse d'un **oxalate mixte**. Ce composé de formule $(M)_{1+x}U(IV)_{1-x}Pu(III)_x(C_2O_4)_{2,5,n}H_2O$ (M étant un cation monochargé et x correspondant au taux d'incorporation du plutonium dans la structure oxalate) est une **solution solide** de structure hexagonale dont la calcination mène à la synthèse d'un **oxyde mixte**. La modélisation de la copécipitation oxalique constitue une étape importante afin d'optimiser l'opération de coconversion.

La modélisation de l'étape de coprécipitation s'appuie fondamentalement sur la **détermination des lois mathématiques des cinétiques de nucléation et de croissance cristallines**. La variable principale de ces lois est représentée par la **force motrice de la réaction : la sursaturation**. Cette grandeur correspond à l'écart du système par rapport aux conditions d'équilibre thermodynamique relatives à la loi d'action de masse et définies expérimentalement par la solubilité de la solution solide.

La solubilité, grandeur mesurée par précipitation ou dissolution du composé mixte, doit alors être reliée à cette constante d'équilibre thermodynamique comme c'est le cas pour la précipitation d'un composé « simple » de type oxalate de plutonium(IV). A partir de l'écriture de la **loi d'action de masse pour une solution solide**, la notion de **produit de solubilité total** ΣIT introduite par LIPPMANN permet de revenir au « produit de solubilité » de la solution solide, grandeur qui intervient directement dans l'expression de la sursaturation.

A l'équilibre thermodynamique, le produit de solubilité total s'exprime suivant deux équations appelées **solidus** et **solutus**. Elles font respectivement référence aux compositions de la phase solide et de la phase aqueuse en équilibre et peuvent être représentées sur un **diagramme de LIPPMANN**.

Théoriquement, le calcul de ces deux équations est possible, sur l'ensemble du domaine de solution solide, à partir uniquement des **produits de solubilité des pôles de la solution solide** et des **coefficients d'activité de celle-ci**.

V.2. Considérations expérimentales et orientations d'étude

Expérimentalement, l'évaluation du diagramme de LIPPMANN n'est pas si simple. Ce travail demande donc d'effectuer des acquisitions expérimentales préliminaires avant de passer à la mise en place du modèle proprement dit.

V.2.1. Acquisitions expérimentales préliminaires

Ces travaux se positionnent sur deux aspects majeurs :

- **Aspects chimie du solide**

L'élaboration d'un diagramme de LIPPMANN nécessite une bonne connaissance des aspects liés à la chimie du solide.

Tout d'abord, une étude spécifique visant à la **définition des conditions chimiques de formation de la solution solide monophasée de structure hexagonale est incontournable**. **L'objectif est donc de définir les conditions limites de formation de l'oxalate mixte et de**

choisir le domaine d'étude le plus adapté (acidité, concentration d'acide oxalique ...) pour l'étude de solubilité.

Etant donné les contraintes liées à la radiotoxicité des actinides, cette partie de l'étude est réalisée à partir de mélanges **uranium(IV)-néodyme(III)**. En effet, l'uranium est un actinide faiblement radioactif dans sa composition isotopique naturelle et il demeure donc plus facilement manipulable. Le néodyme(III) est choisi comme le simulant non radioactif des actinides(III) car il possède l'avantage (contrairement au cérium(III)) d'être détectable et quantifiable par spectrophotométrie UV-visible, technique de choix pour l'étude des actinides. La phase solide d'intérêt est de structure hexagonale dont la formule s'écrit $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Nd}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5,n}\text{H}_2\text{O}$ (le domaine de solution solide allant de $x = 0$ à $x = 0,5$).

- **Aspects chimie en solution et chimie analytique**

Le calcul des variables utiles à la modélisation (produit de solubilité total ou constante de saturation stoechiométrique, fraction d'activité aqueuse) s'appuie sur les mesures des activités (ou des concentrations si la force ionique est constante) des espèces élémentaires (c'est-à-dire non complexées) en solution. Or, couramment, ce sont les concentrations totales des espèces en solution qui sont mesurées expérimentalement et des étapes de calculs sont alors nécessaires pour atteindre les concentrations de ces espèces élémentaires. **Il est donc indispensable de pouvoir acquérir le plus de données possible pour faciliter l'étude de spéciation qui en découle.**

Afin d'acquérir ces différentes données et informations, **la mise en place d'une méthode analytique adaptée doit être réalisée.**

V.2.2. Détermination et modélisation de la solubilité de la solution solide

Une fois les conditions chimiques de l'étude définies et les méthodes analytiques visant à une évaluation de la spéciation en solution mises en place, la suite du travail vise à la modélisation de l'équilibre de coprécipitation et au tracé du diagramme de LIPPMANN.

Cela revient à réaliser, dans un premier temps, **une étude de la solubilité dans le milieu choisi pour différentes compositions de la solution solide**. Ces études de solubilité imposent de contrôler la structure cristalline et la composition de la phase mixte au fur et à mesure du déroulement des expériences (ces aspects sont incontournables pour s'assurer des équilibres caractérisés au cours des mesures de solubilité). En fonction du type d'interaction mis en évidence par ces données de solubilité entre la solution solide et la phase aqueuse, le choix du modèle est réalisé (LIPPMANN ou THORSTENSON et PLUMMER).

Dans un second temps, ces données de solubilité sont traitées afin de calculer les variables utiles au tracé du diagramme de LIPPMANN expérimental. L'objectif est alors de comparer les données expérimentales au modèle choisi et de caractériser l'idéalité de la solution solide. Afin d'acquérir le plus de données possible, cette étude est réalisée sur le composé simulatant $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Nd}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$.

Dans un troisième temps, **l'extension de ce modèle est effectuée en ayant recours à la même méthodologie pour des systèmes à base d'uranium(IV) et d'actinides(III) que sont le plutonium(III) et l'américium(III).**

BIBLIOGRAPHIE

[AND-99] M. Andrieu "Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.

[BAR-02] D. Baron, C.D. Palmer "Solid-solution aqueous-solution reactions between jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ and its chromate analog", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66(16)**, 2841-2853, 2002.

[BER-72] M. Berthelot "On the law which governs the distribution of a substance between two solvent", *Ann. Chim. Phys.*, **26**, 408-417, 1872.

[BRU-07] J. Bruno, D. Bosbach, D. Kulik, A. Navrostky "Chemical thermodynamics of solid solutions of interest in radioactive waste management", *Chemical Thermodynamics Series*, **10**, Elsevier Science B.V., 2007.

[CAM-97] B. Cames "Etude de l'oxydation électrochimique directe et indirecte de l'hydrazine en milieu nitrique sur platine", Rapport CEA, **CEA-R-5779**, 1997.

[CHA-96] J.P. Charvillat "Elaboration d'oxydes U et Pu : synthèse bibliographique et comparaison des procédés de conversion nitrate - oxyde", Note technique CEA, 1996.

[CHA-05a] B. Chapelet-Arab "Etude fondamentale des mécanismes réactionnels intervenant lors de la synthèse par co-conversion oxalique de composés oxyde à base d'actinides", Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, 2005.

[CHA-05b] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean "U(IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalate complexes. Part II. Substitution of U(IV) for Ln(III) in the new oxalates $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$)", *J. Solid State Chem.*, **178**, 3055-3065, 2005.

[CHA-05c] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean "U(IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalate complexes. Part I. Substitution of Ln(III) for U(IV) from the new oxalate $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Solid State Chem.*, **178**, 3046-3054, 2005.

[CHA-06] B. Chapelet-Arab, L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean "U(IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalate complexes. Part III: Structure of $\text{Na}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ and the derived quadratic series $(\text{NH}_4^+)_{1-x}\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O}).(3+x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}-\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ", *J. Solid State Chem.*, **179**, 4029-4036, 2006.

[CHA-07] B. Chapelet-Arab, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham "Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions", *J. Alloys Compd.*, **444-445**, 387-390, 2007.

[CHA-08] B. Chapelet-Arab, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, "Synthesis and characterization of mixed An(IV)-An(III) oxalates (An(IV) = Th, Np, U or Pu and An(III) = Pu or Am)", *J. Nucl. Mater.*, **373(1-3)**, 259-268, 2008.

[DAV-86] F. David "Thermodynamics properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution", *J. Less-Common Met.*, **121**, 27-42, 1986.

[DOE-25] H.A. Doerner, W.M. Hoskins "Coprecipitation of radium and barium sulfates", *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 662-675, 1925.

[DUV-08] L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham, S. Grandjean "Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network : From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates", *J. Solid State Chem.*, **181**, 1899-1908, 2008.

[FER-06] A. Fernandez-Gonzalez, A. Andara, J.M. Alia, M. Prieto "Miscibility in the CaSO₄.2H₂O-CaSeO₄.2H₂O system: Implications for the crystallisation and dehydration behaviour", *Chem. Geol.*, **225**, 256-265, 2006.

[GAM-00] H. Gamsjäger, E. Königsberger, W. Preis "Lippmann diagrams: Theory and application to carbonate system", *Aq. Geochem.*, **6**, 119-132, 2000.

[GLY-90] P.D. Glynn, E.J. Reardon "Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation", *Am. Jour. Science*, **290**, 164-201, 1990.

[GLY-91] P.D. Glynn "MBSSAS: a computer code for the computation of Margules parameters and equilibrium relations in binary solid-solution aqueous-solution systems", *Comput. Geosci.*, **17**, 907-966, 1991.

[GRA-00] S. Grandjean "Procédés de co-conversion en oxyde de l'uranium et du plutonium. Synthèse bibliographique pour la période 1994 – 2000", Note technique CEA, **NT/SEMP/00/28**, 2000.

[GRA-01a] S. Grandjean, A. Bérès, E. Machon, J. Maurin "Synthèse d'oxyde mixte uranium-plutonium par co-conversion oxalique d'un mélange U(IV)-Pu(III). Résultats d'une première phase d'essais réalisés dans différentes conditions chimiques de précipitation", Note technique CEA, **NT/DRCP/SCPS/2001/12**, 2001.

[GRA-01b] S. Grandjean, A. Bérès, C. Lartigaud, J. Maurin "Synthèse d'oxyde mixte uranium-cérium par co-conversion oxalique : bilan de deux essais de qualification en vue de la fabrication d'un lot de 500 g", Note technique CEA, **DRCP/SCPS/2001/10**, 2001.

[GRA-02] S. Grandjean, A.C. Robisson, A. Bérès, J. Rousselle, A. Ananiev "Synthèse par voies humides de composés d'actinides destinés à la préparation de combustibles innovants. Présentation de la plate-forme expérimentale", Rapport Scientifique Atalante, 2002.

[GRA-05] S. Grandjean, A. Bérès, C. Maillard, J. Rousselle "Procédé de co-précipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides", *Brevet CEA-AREVA*, **WO 2005/119699**, 2005.

[GRA-08a] S. Grandjean "Le procédé PUREX : Elaboration des produits finis dans le cadre du procédé PUREX", *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, CEA/DEN, Ed. du Moniteur, Paris, 2008.

[GRA-08b] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, G. Leturcq, S. Picart, P. Baron, P. Blanc, M. Masson "Synthesis of Mixed Uranium Plutonium Oxide by Oxalic Co-conversion as Precursors for Advanced MOX fabrication", *ATALANTE 2008 : Nuclear Fuel Cycle for a Sustainable Future*, Montpellier, 2008.

[GRA-08c] S. Grandjean "Les cycles du futur : La conversion des actinides", *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, CEA/DEN, Ed. du Moniteur, Paris, 2008.

[GRA-09] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, A.C. Robisson, F. Abraham, Ph. Martin, J-Ph. Dancausse, N. Herlet, C. Léorier "Structure of mixed U(IV)-An(III) precursors synthesized by coconversion methods (An = Pu, Am, Cm)", *J. Nucl. Mater.*, **385**, 204-207, 2009.

[GSC-94] K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth-Lanthanides/Actinides: Chemistry", **18**, Elsevier Science, New York, 1994.

[GUG-37] E.A. Guggenheim "Theoretical basis of Raoult's law", *Trans. Faraday Soc.*, **33(1)**, 151-159, 1937.

[HUM-05] W. Hummel, G. Anderegg, I. Puigdomenech, L. Rao, O. Tochiyama "Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands", *Chemical Thermodynamics Series*, **9**, Elsevier Science B.V., 2005.

[KOL-87] V.S. Koltunov "Cinétique des réactions des actinides", Rapport CEA, **CEA-TR-2476**, 1987.

[KON-87] E. Königsberger, H. Gamsjäger "Solid-solute phase equilibria in aqueous solution I. Solubility constant and free enthalpy of formation of huntite", *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, **91**, 785-790, 1987.

[LIP-77] F. Lippmann "The solubility product of complex minerals, mixed crystals and three-layer clay minerals", *N. Jb. Miner. Abh.*, **130(3)**, 243-263, 1977.

[LIP-80] F. Lippmann "Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems", *N. Jb. Miner. Abh.*, **139(1)**, 1-25, 1980.

[MAN-61] C.J. Mandleberg, K.E. Francis, R. Smith "The solubility of plutonium trifluoride, plutonium tetrafluoride, and plutonium (IV) oxalate in nitric acid mixtures", *J. Chem. Soc.*, 2464-2468, 1961.

[MES-00] C. Mesmin, A. Hanssens, P. Blanc, C. Madic, M.F. Debreuille "Procédé de coprécipitation d'actinides et procédé de préparation d'oxydes mixtes d'actinides", *Brevet CEA-AREVA, FR/00 12727*, 2000.

[MOI-08] P. Moisy "Propriétés physicochimiques des actinides : Quelques propriétés d'oxydo-réduction des actinides", *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, CEA/DEN, Ed. du Moniteur, Paris, 2008.

[NAV-05] A. Navrotsky, J. Bruno, S. Churakov, D. Kulik, E. Curti "Lecture 5 : Partition laws and experimental techniques to obtain and verify solid solution data", *Aqueous-Solid Solution Short Course*, Villigen Paul Scherrer Institut, 16-18 novembre 2005.

[NER-91] W. Nernst "Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapour", *Z. Phys. Chem.*, **8**, 110-139, 1891.

[PIL-03] S. Pillon, J. Somers, S. Grandjean, J. Lacquement "Aspects of fabrication of curium-based-fuels and targets", *J. Nucl. Mater.*, **320(1-2)**, 36-43, 2003.

[PRI-00] M. Prieto, A. Fernandez-Gonzalez, U. Becker, A. Putnis "Computing Lippmann diagrams from direct calculation of mixing properties of solid solutions: Application to the barite-celestite system", *Aq. Geochem.*, **6**, 133-146, 2000.

[PUE-05] F. Puel, S. Veessler, D. Mangin "Cristallisation, aspects théoriques", *Techniques de l'Ingénieur*, **J2710**, 2005.

[SAX-73] S.K. Saxena "Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions", Springer Verlag, Berlin, 1973.

[SCH-01] J. Schijf, R.H. Byrne "Stability constants for mono- and dioxalato-complexes of Y and the REE, potentially important species in groundwaters and surface freshwaters", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65(7)**, 1037-1046, 2001.

[SEA-93] G.T. Seaborg "Overview of the Actinide and Lanthanide (the *f*) Elements", *Radiochim. Acta*, **61**, 115-122, 1993.

[SHA-76] R.D. Shannon "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallgr.*, **32**, 757-767, 1976.

[SOM-04] Y. Sommer de Gélécourt "Précipitation turbulente d'oxalate d'uranium en réacteur Vortex", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.

[THE-99] O. Théry "Etude de la co-conversion uranium-cérium", Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, 1999.

[THO-77] D.C. Thorstenson, L.N. Plummer "Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesia calcites", *Am. Jour. Science*, **277(11)**, 1203-1223, 1977.

[VAU-08] A. Vaudano "Le procédé PUREX : Généralités sur les procédés de traitement", *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, CEA/DEN, Ed. du Moniteur, Paris, 2008.

[VEG-21] L. Vegard "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfüllung der Atome", *Zeitschrift für Physik*, **5**, 17-26, 1921.

[VIT-99] P. Vitorge "Chimie des actinides", Techniques de l'Ingénieur, **BN 3520**, 1999.

[VIT-08] P. Vitorge "Law of mass action for co-precipitation", Rapport CEA, **CEA-R-6193**, 2008.

Chapitre II : Acquisitions expérimentales préliminaires

Dans le but d'établir une modélisation de l'équilibre de coprécipitation, plusieurs étapes validées par des acquisitions expérimentales doivent être réalisées au préalable.

La première d'entre elles repose sur l'établissement des conditions chimiques les plus adéquates à l'étude. En fonction des concentrations des différents réactifs mis en jeu lors de la coprécipitation, l'objectif est de synthétiser une solution solide monophasée hexagonale de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ et de caractériser les éventuelles phases secondaires susceptibles de se former. De cette manière, le domaine de stabilité de la phase mixte peut être connu et les conditions chimiques de l'étude définies avec précision.

La seconde étape consiste à mettre en place une méthode analytique adaptée à cette étude. Le calcul des variables utiles à la modélisation de l'équilibre de coprécipitation nécessite l'évaluation des concentrations des espèces élémentaires. Pour cela, la définition des équilibres mis en jeu est indispensable, définition qui requiert l'utilisation de la chimométrie.

Ainsi, ces acquisitions expérimentales constituent les éléments de base de la modélisation de la solubilité du coprécipité oxalate, du tracé du diagramme de LIPPMANN et de son exploitation ultérieure.

I. DEFINITIONS DES CONDITIONS CHIMIQUES DE L'ETUDE

I.1. Méthode de précipitation

La méthode de précipitation est inspirée des essais précédemment menés au laboratoire [GRA-05]. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 21.

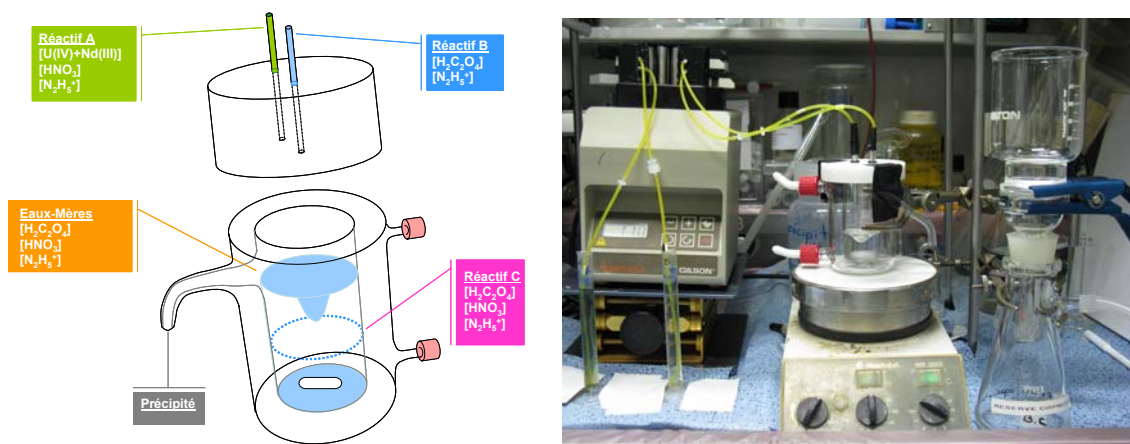


Figure 21 : Dispositif expérimental de coprécipitation oxalique.

Les expériences de coprécipitation sont menées dans un réacteur à effet vortex. Trois solutions sont préparées préalablement. Le **réactif A** correspond à la solution de mélange d'uranium(IV) et de néodyme(III) dans un milieu HNO_3 en présence de nitrate d'hydrazinium permettant de stabiliser l'uranium à ce degré d'oxydation. Le **réactif B** comprend un mélange d'acide oxalique et de nitrate d'hydrazinium. Ces deux solutions sont mélangées dans le **réactif C** qui sert à constituer un vortex initial dans le réacteur. Les concentrations d'acide nitrique, de nitrate d'hydrazinium et d'acide oxalique dans ce dernier réactif sont ajustées au plus proche de celles correspondant à l'équilibre attendu dans le réacteur après coprécipitation.

Les réactifs A et B sont ajoutés simultanément dans le réactif C à des débits réglés de telle sorte que les concentrations d'acide nitrique, de nitrate d'hydrazinium et d'acide oxalique en solution (i.e. après réaction de coprécipitation) demeurent les plus constantes possible tout au long de l'ajout et égales aux concentrations initiales du réactif C. Ainsi, en supposant la réaction de coprécipitation rapide, les concentrations des principales espèces en solution évoluent peu tout au long de la synthèse de la phase solide (à l'inverse d'une coprécipitation où l'un des réactifs serait mis en contact directement avec un autre).

L'addition des réactifs dure environ 10 minutes. Le système est ensuite maintenu sous agitation pendant 10 minutes afin de stabiliser la taille des grains et d'éviter d'éventuels phénomènes de mûrissement lors de la filtration. Le précipité est alors filtré sur Büchner afin de le séparer du filtrat également appelé **eaux mères oxaliques**. Enfin, l'oxalate est lavé et séché à température ambiante pendant environ 12 heures avant analyse.

I.2. Réactifs

La solution de nitrate uraneux au degré d'oxydation IV est fournie par le laboratoire du SEPA de Bessines sur Gartempe (AREVA NC). Celle-ci est obtenue par réduction catalytique (platine) sous pression d'hydrogène (30 bars) d'une solution de nitrate d'uranyle à 0°C sous agitation (figure 22).



Figure 22 : Dispositif de réduction catalytique du nitrate d'uranyle utilisé par le laboratoire du SEPA de Bessines sur Gartempe (AREVA NC).

Suite à la réduction, les concentrations d'acide nitrique et de nitrate d'hydrazinium sont ajustées afin de stabiliser le plus durablement possible l'uranium au degré IV. Toutefois, en fonction du temps de conservation de la solution et de l'oxydation progressive de l'actinide par l'acide nitreux, une quantité résiduelle d'uranium(VI) est observée dans la solution mère. Cela n'a, toutefois, que peu d'incidence sur les phases formées lors de la coprécipitation de l'uranium(IV) et du néodyme(III). En effet, l'oxalate d'uranium(VI) est beaucoup plus soluble [LET-08] que l'oxalate mixte de structure hexagonale. Couramment, l'uranium(VI) se retrouve alors en solution dans les eaux mères oxaliques.

La solution d'uranium(IV) est caractérisée avant les essais de précipitation. Les concentrations, typiquement obtenues, sont données ci-dessous (les méthodes de dosage sont indiquées en annexe 3).

$$- [U(IV)] = (0,518 \pm 0,019) \text{ mol.L}^{-1},$$

$$- [U]_{\text{TOT}} = (0,534 \pm 0,003) \text{ mol.L}^{-1},$$

$$- [\text{HNO}_3] = (1,233 \pm 0,088) \text{ mol.L}^{-1},$$

$$- [\text{N}_2\text{H}_5^+] = (0,153 \pm 0,005) \text{ mol.L}^{-1}.$$

Cette solution est ensuite diluée et mélangée à du nitrate de néodyme afin d'atteindre une concentration totale d'uranium(IV) et de néodyme(III) de l'ordre de $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. Au

cours de cette préparation, les proportions sont ajustées de telle sorte que le rapport molaire Nd/(U+Nd) dans le réactif A corresponde à celui du solide à savoir de l'ordre de 45 % pour cette phase de l'étude (valeur typiquement visée pour le rapport molaire Pu/(U+Pu) dans les conditions industrielles).

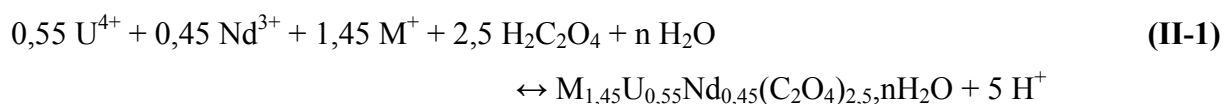
Dans le cas présent, le réactif A est préparé de manière à cibler les concentrations suivantes :

$$- [U(IV)] = 0,066 \text{ mol.L}^{-1},$$

$$- [Nd(III)] = 0,054 \text{ mol.L}^{-1}.$$

I.3. Conditions expérimentales

Il s'agit ici de caractériser les poudres obtenues suite à la coprécipitation oxalique de l'uranium(IV) et du néodyme(III), ceci en fonction des conditions chimiques dans le milieu. La réaction de coprécipitation attendue s'écrit :



M^+ désigne un cation monochargé qui est à la fois l'ion oxonium H_3O^+ et l'ion hydrazinium $N_2H_5^+$.

Deux variables sont choisies (la concentration d'ions hydrazinium étant fixée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et les précipitations se faisant à température ambiante) balayant globalement les domaines retenus pour les conditions industrielles :

- **La concentration d'acide nitrique** : 1, 2 et 4 mol.L^{-1} ,

- **L'excès oxalique** (cette grandeur est définie comme la quantité restant en solution suite à une réaction de coprécipitation stoechiométrique) : $0,15$ et $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le but est de cerner les domaines de formation de la phase mixte hexagonale monophasée et d'identifier les autres phases éventuellement obtenues. Ainsi, il est possible de définir les conditions de milieu les plus adéquates à cette étude en rapport avec la stabilité de la phase cristalline d'intérêt. Chaque poudre est donc analysée par **diffraction des rayons X**. Cette technique permet de distinguer la présence de différents composés cristallins, chacun d'entre eux présentant un diagramme qui lui est propre. Le but est donc de comparer les diagrammes obtenus expérimentalement à des diagrammes théoriques ou à d'autres diagrammes expérimentaux issus de la base de données Powder Diffraction File (PDF) de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD).

En parallèle, des essais de quantification des proportions de néodyme(III) et d'uranium(IV) dans la solution solide sont réalisés. Ces analyses sont effectuées notamment par **spectrophotométrie UV-visible** après dissolution totale du coprécipité. L'avantage de cette technique réside dans le fait que les deux éléments présentent des pics caractéristiques dans une zone spectrale comprise entre 350 et 900 nm. A l'aide de ces pics et à partir de la loi de BEER-LAMBERT, la quantification de l'uranium et du néodyme est possible. L'objectif est alors de s'assurer de la conservation du rapport Nd/(U+Nd) lors de la réaction de coprécipitation (c'est-à-dire que le rapport Nd/(U+Nd) introduit dans le réactif A se retrouve dans la solution solide) et de son aspect quantitatif (comparaison des concentrations des cations dans le réactif A et dans les eaux mères oxaliques).

I.4. Résultats obtenus

I.4.1. Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X

- $[\text{HNO}_3]$ variable ; $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Les diffractogrammes des poudres obtenues dans ces conditions sont représentés sur la figure 23.

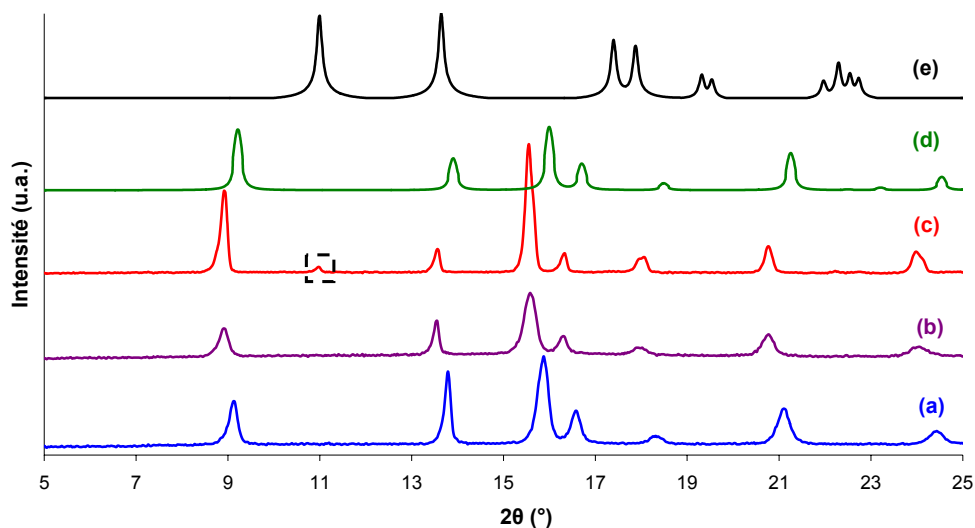


Figure 23 : Identification des phases cristallines formées pour différentes concentrations d'acide nitrique ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) :
(a) $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de : (d) l'oxalate mixte hexagonal ; (e) l'oxalate d'uranium hexahydraté $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Remarque : le diagramme théorique de diffraction des rayons X de l'oxalate mixte hexagonal est tracé, dans tout le document, pour une valeur de x égale à 0,45.

Plusieurs conclusions se dégagent de ces diagrammes. D'une part, pour l'excès oxalique étudié, il apparaît que **la phase mixte hexagonale n'est monophasée que pour des concentrations d'acide nitrique de 1 et 2 mol.L⁻¹**. Lorsque cette concentration passe à 4 mol.L⁻¹, la solution solide est toujours synthétisée mais une phase secondaire apparaît (pic encadré sur la figure 23). La comparaison de ce diagramme avec ceux des bases de données cristallographiques permet d'identifier l'oxalate d'uranium(IV) hexahydraté de formule **U(C₂O₄)₂.6H₂O** [DUV-08]. Ce composé possède une structure isomorphe à l'oxalate de plutonium(IV) précipité lors de la conversion oxalique dans le procédé PUREX. **Ainsi, ces expériences illustrent la formation de phases secondaires dès que la concentration d'acide nitrique est de l'ordre de 4 mol.L⁻¹**.

- [HNO₃] variable ; [H₂C₂O₄]_{exc} = 0,03 mol.L⁻¹ ; [N₂H₅⁺] = 0,10 mol.L⁻¹

Dès que l'excès oxalique est amené à des concentrations plus faibles, des modifications de tendance sont observées sur les diffractogrammes de poudres (figure 24).

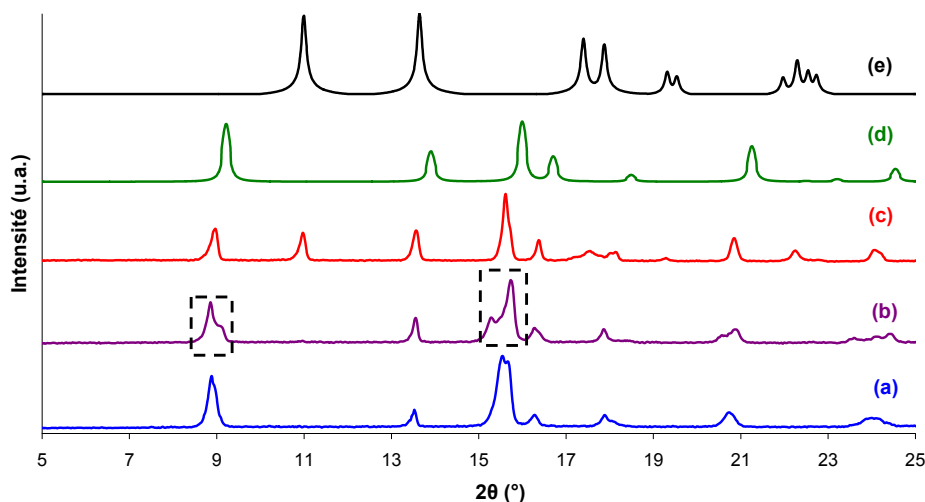


Figure 24 : Identification des phases cristallines formées pour différentes concentrations d'acide nitrique ([H₂C₂O₄]_{exc} = 0,03 mol.L⁻¹, [N₂H₅⁺] = 0,10 mol.L⁻¹, T ambiante) : (a) [HNO₃] = 1 mol.L⁻¹ ; (b) [HNO₃] = 2 mol.L⁻¹ ; (c) [HNO₃] = 4 mol.L⁻¹ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de : (d) l'oxalate mixte hexagonal ; (e) l'oxalate d'uranium hexahydraté U(C₂O₄)₂.6H₂O.

Si la phase mixte hexagonale monophasée est formée pour cet excès oxalique à une concentration d'acide nitrique de l'ordre de 1 mol.L⁻¹, il n'en est plus de même à 2 mol.L⁻¹. En effet, un **dédoublément** de certains pics de la phase hexagonale est constaté (pics encadrés sur la figure 24). Cette constatation a déjà été réalisée lors d'études précédentes [CHA-05]. Le dédoublement correspond à une **distorsion orthorhombique** du squelette hexagonal de la

phase mixte. Cette phase mixte orthorhombique est très proche structurellement de la phase mixte hexagonale (figure 25 a et b). Seule l'orientation des ligands oxalate suivant l'axe c est différente (figure 25 c et d).

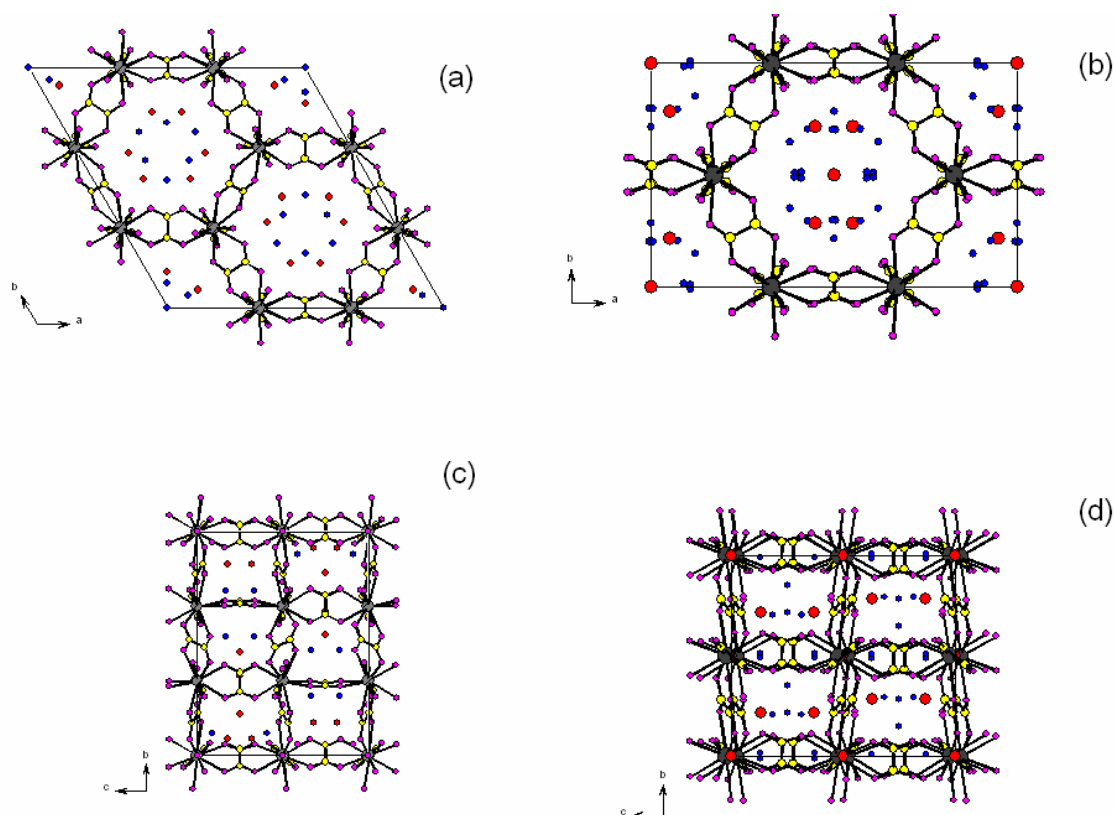


Figure 25 : Représentation de la structure mixte oxalate hexagonale et orthorhombique selon une projection dans le plan (001) (a et b respectivement) et selon une projection dans le plan (100) (c et d respectivement).

Si la formation des composés présentant une distorsion orthorhombique est probablement influencée par les conditions chimiques de précipitation, d'autres éléments doivent également intervenir. Ce point est développé en annexe 4.

Même si les différences entre les phases mixtes hexagonale et orthorhombique ne semblent pas significativement modifier les propriétés de la phase solide, les exigences de pureté cristalline du coprécipité pour les besoins de l'étude font qu'un intérêt particulier est porté, dans la suite de ce travail, afin d'éviter ces distorsions orthorhombiques.

Enfin, pour une acidité de 4 mol.L^{-1} , un nouveau mélange de phase est caractérisé ; il est équivalent à la synthèse d'un oxalate mixte hexagonal et d'un oxalate d'uranium(IV) $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dans les conditions chimiques encadrant les domaines retenus pour les conditions industrielles, un oxalate mixte d'uranium(IV) et de néodyme(III) est synthétisé dans trois milieux différents (T ambiante, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) :

- $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$,

- $[HNO_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$,

- $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans la suite de l'étude, une attention particulière doit être apportée afin de garantir l'absence de distorsions orthorhombiques et de phases secondaires telles que $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$.

I.4.2. Caractérisation des poudres par microscopie électronique à balayage

Certains composés synthétisés sont identiques au niveau de leur structure cristallographique mais des différences morphologiques peuvent être mises en évidence lors d'analyses au microscope électronique à balayage (voir figure 26).

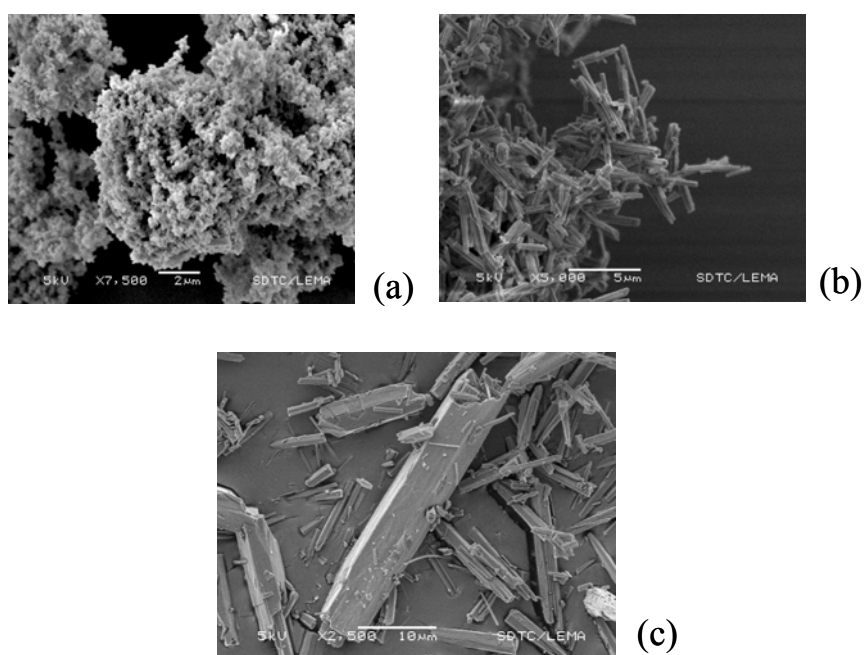


Figure 26 : Photographies obtenues au microscope électronique à balayage des oxalates mixtes hexagonaux d'uranium(IV) et de néodyme(III) en fonction des conditions chimiques de précipitation (T ambiante, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[HNO_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour une concentration d'acide nitrique de 1 mol.L^{-1} et un excès oxalique de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, des agrégats de particules en forme de « choux fleurs » sont majoritairement observés (figure 26 a). Quand la concentration d'acide nitrique passe à 2 mol.L^{-1} , des agrégats de bâtonnets à section hexagonale sont plutôt mis en évidence (figure 26 b). Enfin, pour un excès oxalique plus faible ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$), les agrégats sont beaucoup moins présents laissant place à des bâtonnets à section hexagonale de taille plus importante (figure 26 c). **Cela illustre clairement que les conditions chimiques de précipitation, via la sursaturation, conditionne la taille et la forme des particules.** Néanmoins, ces différences morphologiques n'ont pas d'incidence sur les valeurs de solubilité déterminées.

I.4.3. Evaluation de la composition de la solution solide

L'analyse bibliographique du chapitre précédent a permis de montrer que la modélisation de la solubilité d'une solution solide exige une connaissance précise de la composition du coprécipité (en plus de la stabilité de la structure cristalline de ce dernier).

Avant de s'intéresser au pourcentage d'uranium(IV) et de néodyme(III) dans la solution solide, il convient de s'assurer du rapport Nd/(U+Nd) dans le réactif A (avant la précipitation) et de vérifier quantitativement leur intégration dans la phase solide.

• Evaluation du caractère quantitatif de la réaction de coprécipitation

Les concentrations d'uranium(IV) et de néodyme(III) dans le réactif A sont mesurées par spectrophotométrie UV-visible. Ainsi, suite à une dilution 20 du mélange dans une solution d'acide nitrique 1 mol.L^{-1} , **les spectres sont traités par analyse factorielle.**

L'analyse factorielle regroupe l'ensemble des techniques qui utilisent les lois d'algèbres linéaires et les propriétés des matrices pour traiter des données numériques. Cette technique repose sur un traitement matriciel de celles-ci suivant la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = l \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot [i] \quad (\text{II-2})$$

Un spectre UV-visible expérimental est caractérisé par son absorbance $A(\lambda)$ à une longueur d'onde donnée. L'absorbance correspond à la somme des contributions des espèces absorbantes, soit le produit de leur coefficient d'extinction molaire $\varepsilon_i(\lambda)$, de leur concentration $[i]$ et de la longueur du trajet optique l . A partir d'un étalonnage pour chacune des espèces présentes dans les conditions de l'étude, les coefficients d'extinction molaire peuvent être dégagés. Ainsi, les concentrations des espèces sont déduites en minimisant la fonction différence entre le spectre expérimental et un spectre théorique calculé à partir de ces spectres étalons.

La figure 27 reprend le traitement par analyse factorielle du spectre UV-visible d'un réactif A utilisé pour ces essais.

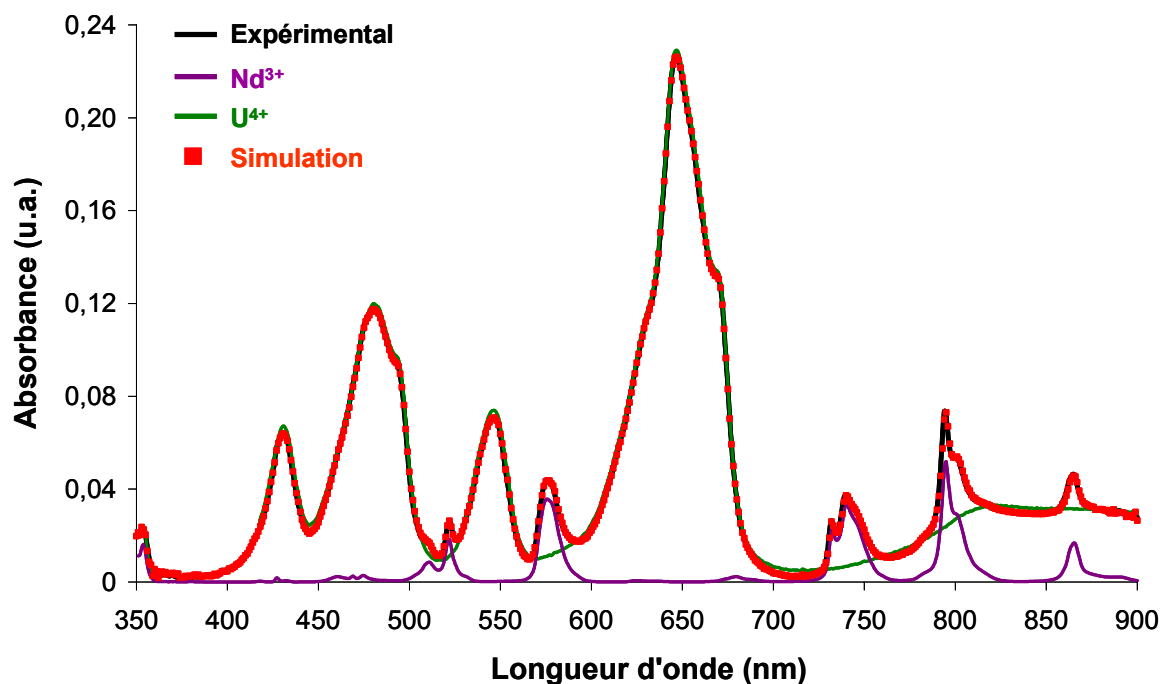


Figure 27 : Exemple de traitement des spectres d'absorption UV-visible par analyse factorielle pour la détermination des concentrations des espèces en solution ($l = 10$ mm).

Le tableau 4 reprend les concentrations d'uranium(IV) et de néodyme(III) mesurées dans les réactifs A ainsi que les rapports molaires $Nd/(U+Nd)_A$ déduits dans les conditions pour lesquelles un oxalate mixte hexagonal monphasé est formé.

Conditions de précipitation	[U(IV)] (mol.L ⁻¹)	[Nd(III)] (mol.L ⁻¹)	Nd/(U+Nd) _A (% mol/mol)
[HNO ₃] = 1 mol.L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,15 mol.L ⁻¹	0,066 ± 0,001	0,052 ± 0,001	44,1 ± 1,6
[HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,15 mol.L ⁻¹	0,066 ± 0,001	0,050 ± 0,001	43,1 ± 1,6
[HNO ₃] = 1 mol.L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,03 mol.L ⁻¹	0,066 ± 0,001	0,052 ± 0,001	44,1 ± 1,6

Tableau 4 : Contrôle des rapports de concentration $Nd/(U+Nd)$ dans la charge (réactif A) avant la coprécipitation oxalique.

La comparaison des spectres UV-visible des solutions initiales (réactif A suite à la dilution d'un facteur 20) et finales (eaux mères oxaliques) pour les trois systèmes, illustre le **caractère relativement quantitatif de la coprécipitation** dans les trois cas (figure 28).

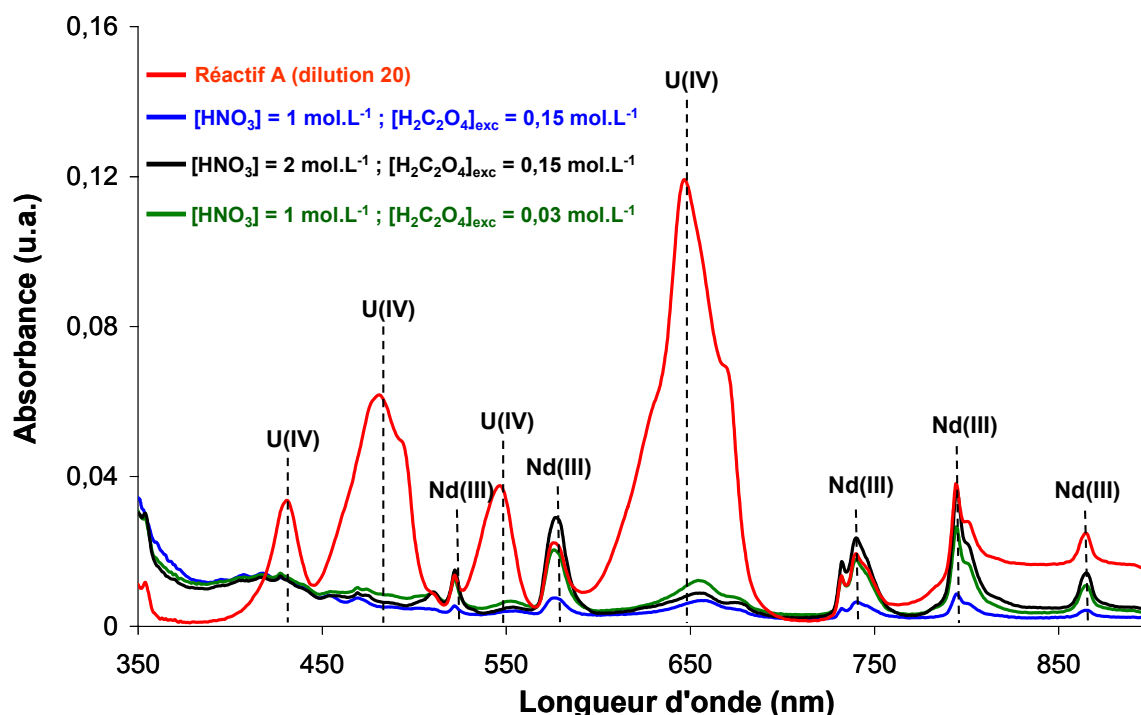


Figure 28 : Spectres UV-visible du réactif A (dilué 20 fois dans l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹) et des eaux mères oxaliques suite à la précipitation dans différentes conditions chimiques d'un oxalate mixte U(IV)-Nd(III) hexagonal monophasé (l = 10mm).

Remarque : Plusieurs informations essentielles se dégagent des spectres UV-visible des eaux mères oxaliques :

- Un léger décalage des maxima des pics représentatifs de l'uranium(IV) est observable entre les spectres du réactif A et des filtrats notamment pour le pic situé à 650 nm (figure 28). **Ce phénomène empêche toute quantification stricte des concentrations de cet actinide dans les eaux mères oxaliques par analyse factorielle des spectres** (à partir des spectres étalons utilisés précédemment pour le dosage du réactif A),

- Les signaux représentatifs de l'uranium(IV) et du néodyme(III) sont d'intensités distinctes en fonction des conditions chimiques de précipitation. Cela dénote donc **des valeurs de solubilité différentes de la phase mixte en fonction du milieu de l'étude**,

- Le spectre caractéristique de l'uranium(VI), caractérisé par un massif entre 380 et 430 nm, ressort clairement sur la figure 29. **Cette observation illustre le passage de l'uranium(VI) du réactif A vers le filtrat.**

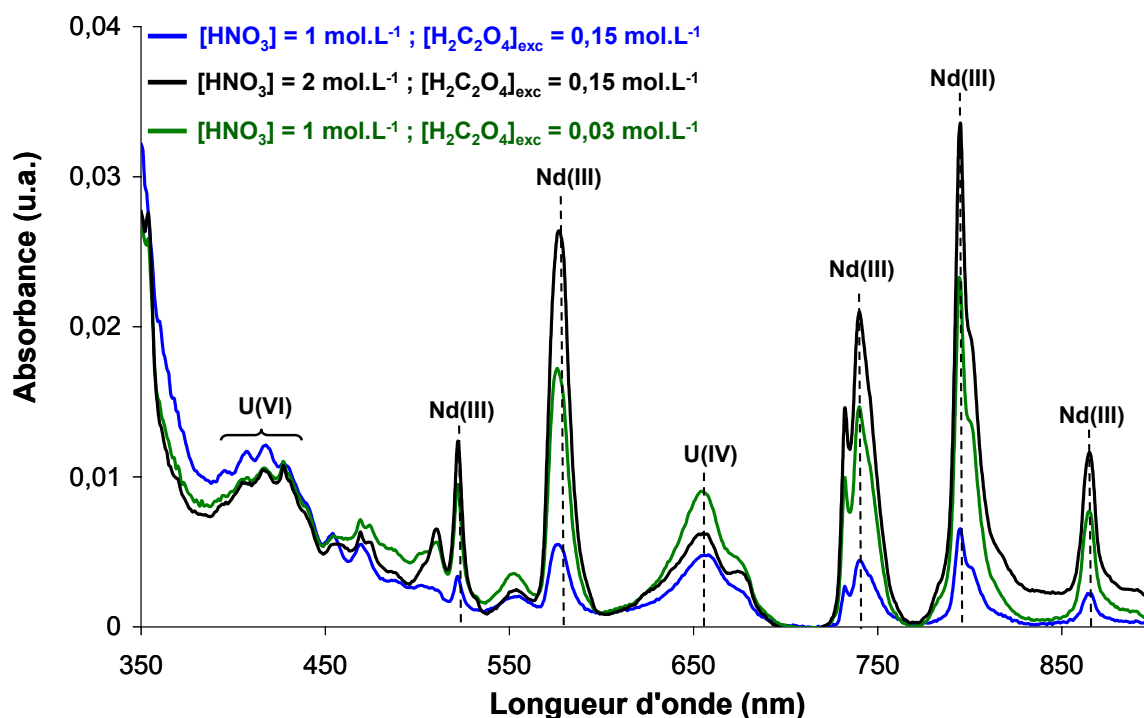


Figure 29 : Spectres UV-visible des eaux mères oxaliques suite à la précipitation dans différentes conditions chimiques d'un oxalate mixte U(IV)-Nd(III) hexagonal monophasé ($l = 10 \text{ mm}$).

- **Détermination de la composition de la solution solide**

Le rapport $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})$ peut être évalué dans la phase solide (noté $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_{\text{solide}}$) par dissolution de l'oxalate mixte hexagonal monophasé en milieu nitrique concentré (8 mol.L^{-1}). L'analyse factorielle des spectres UV-visible des solutions obtenues donne ainsi accès au taux d'incorporation du néodyme dans la solution solide (les spectres étalons des espèces sont établis, dans ce cas, pour une concentration d'acide nitrique de 8 mol.L^{-1}). Les résultats sont rapportés dans le tableau 5 et comparés aux rapports calculés pour le réactif A.

La dissolution complète des oxalates mixtes est vérifiée *a posteriori* à partir des bilans en uranium et en néodyme entre les concentrations déterminées dans la solution de dissolution et la masse d'oxalate mixte introduite dans cette même solution.

Conditions de précipitation	Nd/(U+Nd) _A (% mol/mol)	Nd/(U+Nd) _{solide} (% mol/mol)
[HNO ₃] = 1 mol.L ⁻¹ ; [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,15 mol.L ⁻¹	44,1 ± 1,6	44,9 ± 1,5
[HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹ ; [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,15 mol.L ⁻¹	43,1 ± 1,6	40,2 ± 1,3
[HNO ₃] = 1 mol.L ⁻¹ ; [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,03 mol.L ⁻¹	44,1 ± 1,6	43 ± 1,4

Tableau 5 : Rapport molaire Nd/(U+Nd) des oxalates mixtes hexagonaux déterminé par dissolution en fonction des conditions chimiques de précipitation (T ambiante, [N₂H₅⁺] = 0,10 mol.L⁻¹).

Ainsi, la conservation du rapport Nd/(U+Nd) entre le réactif A et la solution solide est vérifiée lorsque la concentration d'acide nitrique est de 1 mol.L⁻¹ et l'excès oxalique de 0,15 mol.L⁻¹. Un léger écart est distingué pour les deux autres milieux. Néanmoins, étant donné l'ordre de grandeur des incertitudes, ce phénomène ne semble pas significatif.

Ces tendances sont confirmées à partir des affinements des paramètres de maille des diagrammes de diffraction des rayons X. Ceux-ci sont réalisés par « pattern matching » (méthode d'affinement du profil avec contrainte de maille détaillée en annexe 5) à l'aide du logiciel Fullprof [CAR-90]. A partir de la loi de Vegard déterminée précédemment [CHA-05] pour le système U(IV)-Nd(III) (voir figure 30), le rapport Nd/(U+Nd) peut être estimé à partir des valeurs des paramètres de maille (tableau 6).

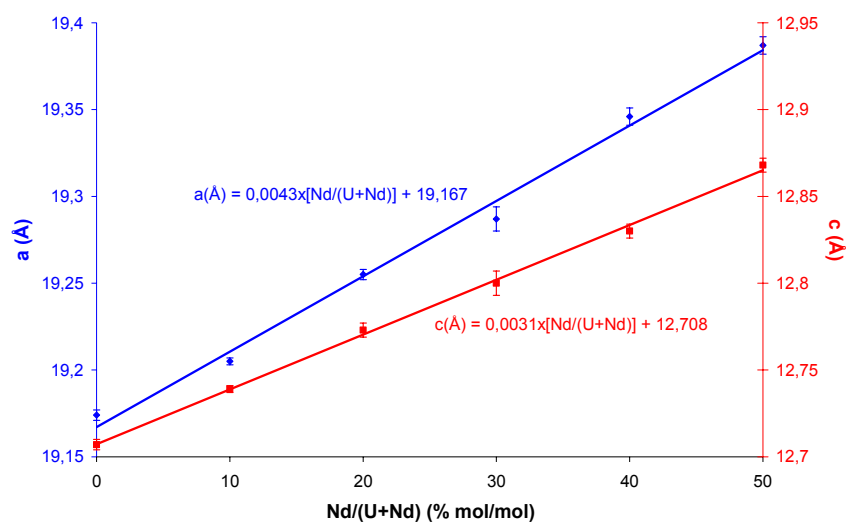


Figure 30 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du rapport $Nd/(U+Nd)$ [CHA-05].

Conditions de précipitation	Nd/(U+Nd) _A (% mol/mol)	Nd/(U+Nd) _{solide} (% mol/mol)
[HNO ₃] = 1 mol.L ⁻¹ ; [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,15 mol.L ⁻¹	44,1 ± 1,6	42 ± 3
[HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹ ; [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,15 mol.L ⁻¹	43,1 ± 1,6	39 ± 4
[HNO ₃] = 1 mol.L ⁻¹ ; [H ₂ C ₂ O ₄] _{exc} = 0,03 mol.L ⁻¹	44,1 ± 1,6	40 ± 3

Tableau 6 : Rapport molaire Nd/(U+Nd) des oxalates mixtes hexagonaux déterminé par affinement des paramètres de maille en fonction des conditions chimiques de précipitation (T ambiante, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).

Pour la suite de l'étude, étant donné les incertitudes liées à la détermination des rapports Nd/(U+Nd) par affinement des paramètres de maille, **la méthode de la dissolution totale des oxalates mixtes est choisie pour la détermination des rapports molaires des cations trivalents et tétravalents dans la solution solide.**

I.5. Conclusion partielle

Dans le cadre de l'étude globale visant à la modélisation de la solubilité des oxalates mixtes de structure hexagonale, cette partie a eu pour but la définition des conditions chimiques les plus pertinentes. En l'absence de données préétablies, ce choix s'est orienté vers les conditions les plus favorables à la coprécipitation, c'est-à-dire pour lesquelles la phase mixte est hexagonale et monophasée et la conservation du rapport Nd/(U+Nd) assurée. A partir des observations expérimentales précédentes et des différentes conclusions, le milieu de l'étude de solubilité est défini par les conditions chimiques suivantes :

- [HNO₃] = 1 mol.L⁻¹,
- [H₂C₂O₄]_{exc} = 0,15 mol.L⁻¹,
- [N₂H₅⁺] = 0,10 mol.L⁻¹.

Ce travail reste donc focalisé, par la suite, sur ces conditions chimiques particulières. En raison de ce choix, **la force ionique du système est constante** ce qui permet de s'affranchir de la notion d'activité et des coefficients d'activité des espèces en solution. Ainsi, **les concentrations des espèces en solution peuvent être utilisées directement en vue de caractériser et quantifier les phénomènes.** Cela revient également à travailler avec des constantes d'équilibre apparentes qui doivent être définies et applicables dans les conditions

de milieu choisi afin de revenir aux concentrations élémentaires des espèces pour l'élaboration du modèle thermodynamique.

II. MISE EN PLACE D'UNE METHODE ANALYTIQUE ADAPTEE

La première partie de ce chapitre a permis, à partir d'une étude principalement focalisée sur la structure et la composition de la phase solide, de déterminer les conditions chimiques les plus adaptées pour les mesures de solubilité.

Ces conditions étant maintenant établies, un intérêt particulier peut maintenant être porté à **la caractérisation de la solution en équilibre avec le coprécipité**. En effet, selon la méthodologie présentée dans le chapitre I, les mesures de solubilité de la solution solide de structure hexagonale doivent être effectuées en tenant compte des différents équilibres mis en jeu en solution. Les mesures de solubilité peuvent ainsi être interprétées afin de **déterminer les concentrations des espèces élémentaires à l'équilibre** pour le calcul de variables telles que la fraction d'activité aqueuse, le produit de solubilité total ou la constante de saturation stoechiométrique. Ces grandeurs permettent alors de modéliser la solubilité suivant les théories de LIPPMANN ([LIP-77], [LIP-80]) ou de THORSTENSON et PLUMMER [THO-77].

La connaissance des constantes de réaction constitue donc un point essentiel dans le cadre de ce travail et peut résulter, dans un premier temps, d'une analyse bibliographique. Néanmoins, les équilibres mis en jeu ont une **incidence sur les spectres UV-visible expérimentaux** enregistrés pour les mesures de solubilité. Cette observation a, en effet, déjà été rapportée par MESMIN [MES-00] sur des solutions à base d'uranium(IV) et d'acide oxalique (figure 31).

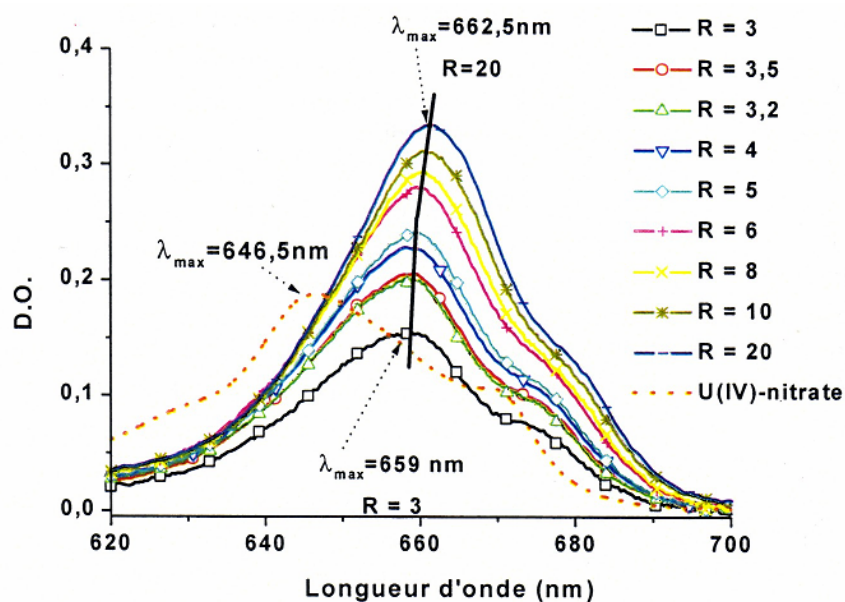


Figure 31 : Spectres UV-visible de l'uranium(IV) en fonction de $R = [\text{oxalate}]/[\text{U(IV)}]$ ($T = 23^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,06$) [MES-00].

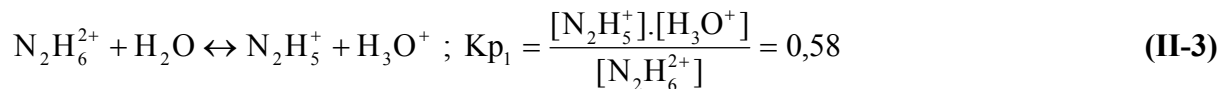
Le décalage en longueur d'onde observé entre 659 nm et 662,5 nm lorsque le rapport $R = [\text{oxalate}]/[\text{U(IV)}]$ augmente est interprété comme un changement au niveau de la sphère de coordination de l'uranium (IV) suite à la formation de complexes avec les ions oxalate en solution. La concentration d'uranium étant maintenue constante, il en résulte que les complexes U(IV)-oxalate présentent des spectres étalons différents de ceux obtenus lors d'un simple étalonnage externe. Ces observations ont déjà été exposées pour nos systèmes sur les figures 28 et 29 en comparant les spectres UV-visible du réactif A et des eaux mères oxaliques. **La quantification passe alors par des étapes d'identification des espèces formées et l'établissement des spectres étalons pour chacune d'entre elles.**

Après une revue bibliographique visant à recueillir les informations de base sur les propriétés acido-basiques du nitrate d'hydrazinium et de l'acide oxalique, une analyse de l'état de l'art concernant les réactions de complexation et de précipitation (et leurs constantes de stabilité associées) du néodyme(III), de l'uranium au degré d'oxydation IV et VI, et du plutonium(IV) avec les ions oxalate est proposée. Ce bilan a pour but de déterminer les démarches analytiques à mettre en place pour combler les données manquantes.

II.1. Propriétés acido-basiques du nitrate d'hydrazinium

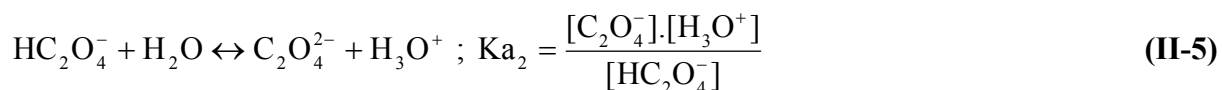
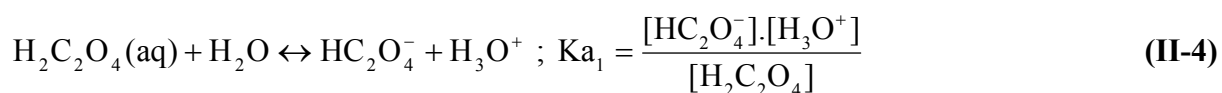
L'hydrazine (N_2H_4) est une base qui peut se protoner pour former les espèces N_2H_5^+ et $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$. Etant donné l'ordre de grandeur de la première constante de réaction ($\log(K_{p2}) = 7,9$) [CAM-97] et l'acidité dans le milieu d'étude ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$), l'hydrazine ne se présente

pas sous sa forme la plus basique. L'évaluation de la deuxième constante d'acidité est beaucoup difficile expérimentalement car N_2H_5^+ est une base très faible. Les dernières études disponibles dans la littérature ont néanmoins permis de la déterminer pour une force ionique de 1 mol.L^{-1} à 25°C [JIA-99] (conditions proches du milieu de l'étude) :



II.2. Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique

L'acide oxalique de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est un diacide carboxylique. Les équilibres acido-basiques (équations II-2 et II-3) de ce composé ont largement été étudiés précédemment.



L'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) a récemment publié une revue critique regroupant les constantes de protonation de l'acide oxalique en fonction de la force ionique, du sel de fond (électrolyte) et de la température [HUM-05]. A partir des données de la littérature, ces auteurs ont conclu à des valeurs des constantes d'équilibre pour une force ionique nulle à $298,15 \text{ K}$.

Néanmoins, ces valeurs sont représentatives d'un état fictif et non pas expérimental. Afin de définir les données les plus adaptées à notre système, le choix s'est alors tourné vers des données expérimentales. Aucune valeur de référence n'est reportée pour les pKa de l'acide oxalique dans le milieu HNO_3 qui est utilisé au cours de ce travail. Ainsi, l'alternative consiste à utiliser les résultats de Kettler *et al.* [KET-98] qui ont analysé l'évolution des valeurs des constantes d'acidité en fonction de la force ionique (en milieu NaCl) à 25°C (figure 32).

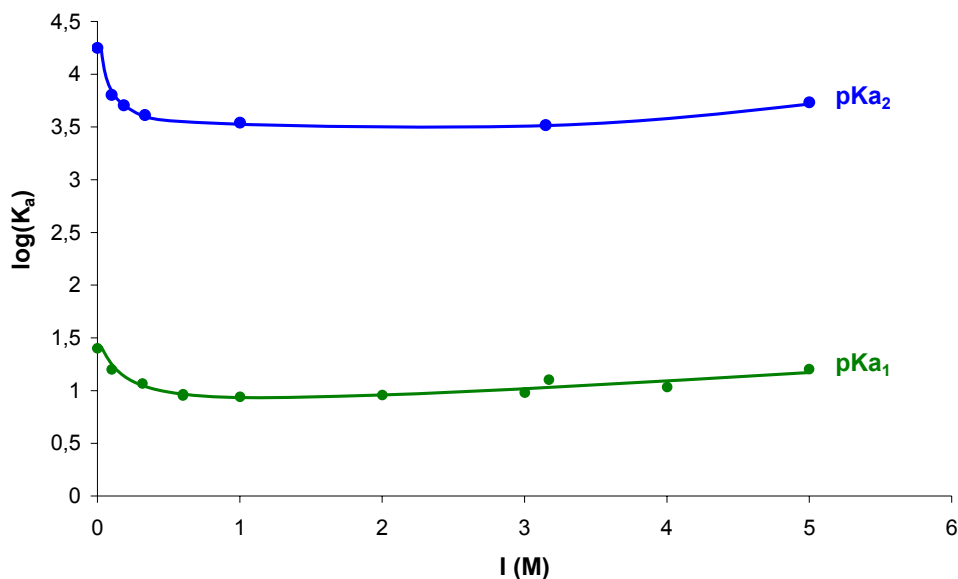
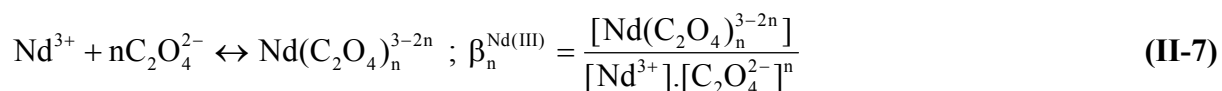
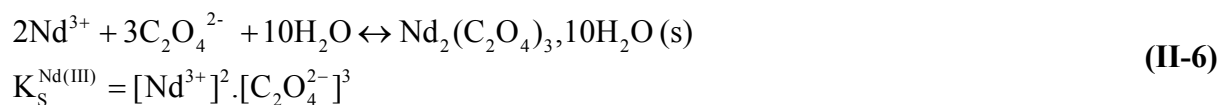


Figure 32 : Evolution des pKa de l'acide oxalique en fonction de la force ionique (en milieu NaCl) à une température de 25°C [KET-98].

II.3. Equilibres entre le néodyme(III) et l'acide oxalique

Quelques données relatives aux réactions de complexation entre les ions oxalate et le néodyme(III) ont été présentées dans le chapitre I. L'intérêt est ici d'avoir accès à des constantes de réaction appliquées à notre système. **Toutefois, un calcul associé à la solubilité de l'oxalate de néodyme $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ permet de s'affranchir, dans le cadre de cette étude, de l'influence des réactions de complexation des cations trivalents avec les ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.**

La concentration totale de néodyme(III) en solution $[\text{Nd(III)}]_{\text{tot}}$ est liée aux équilibres de l'acide oxalique (équations II-4 et II-5) et aux réactions suivantes :



Couramment, dans la littérature, la forme la plus basique des ions oxalate est la seule à être considérée comme étant complexante. Les espèces du type $\text{Nd}(\text{HC}_2\text{O}_4)_n^{3-n}$ ne sont donc pas prises en compte. De plus, la formation d'espèces polymétalliques est rarement mentionnée. Elles ne sont donc pas considérées ici.

De ce fait :

$$[\text{Nd(III)}]_{\text{tot}} = [\text{Nd}^{3+}] + \sum_n [\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{3-2n}] = \sqrt{\frac{K_s^{\text{Nd(III)}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3} + \sum_n \beta_n^{\text{Nd(III)}} \cdot [\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n} \quad (\text{II-8})$$

Les études de CHUNG *et al.* [CHU-98] ont montré que, en milieu nitrique et oxalique, seules les espèces Nd^{3+} et $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ prédominent. Ce qui revient à écrire :

$$[\text{Nd(III)}]_{\text{tot}} = [\text{Nd}^{3+}] + [\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)^+] = \sqrt{\frac{K_s^{\text{Nd(III)}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3} \cdot (1 + \beta_1^{\text{Nd(III)}} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])} \quad (\text{II-9})$$

Dans cette équation, la constante de complexation peut être calculée à partir des données de CHUNG [CHU-98] dans le milieu étudié. La concentration d'ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est, quant à elle, mesurée à partir des constantes de protonation, de l'acidité et de la concentration d'acide oxalique totale.

Il apparaît que le terme relatif à la concentration du complexe est négligeable, en première approximation, par rapport à celui de l'espèce non complexée.

Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement. Une solution de nitrate de néodyme a été préparée puis diluée dans le milieu de l'étude sans qu'une réaction de précipitation ait lieu. Cette solution a été dosée, à la fois, par spectrophotométrie UV-visible $[\text{Nd}]_{\text{UV}}$ et par ICP-AES $[\text{Nd}]_{\text{ICP}}$. Les résultats sont donnés dans le tableau 7.

$[\text{Nd}]_{\text{UV}} (\text{mol.L}^{-1})$	$[\text{Nd}]_{\text{ICP}} (\text{mol.L}^{-1})$
$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$

Tableau 7 : Validation des mesures de concentration du néodyme(III) par spectrophotométrie UV-visible.

L'avantage de l'ICP-AES repose sur le fait que la concentration totale de néodyme est mesurée alors que le signal de spectrophotométrie UV-visible peut être sensible à la réaction de complexation. L'absence de modification spectrale et l'égalité des valeurs entre ces deux techniques de dosage permettent donc de valider l'hypothèse fondée sur les calculs théoriques.

Les équilibres acide-base de l'acide oxalique et de l'hydrazine répertoriés permettent une définition précise pour le système d'étude. Dans ces mêmes conditions chimiques étudiées, les calculs menés permettent de justifier que les réactions de complexation entre le néodyme(III) et les ions oxalate sont négligées.

II.4. Equilibres entre l'uranium(IV) et l'acide oxalique

Il est surprenant de constater que très peu de travaux, ayant trait aux équilibres entre l'uranium(IV) et les ions oxalate, ont été publiés. Ces données collectées sont majoritairement reliées à des mesures de solubilité de l'oxalate d'uranium(IV) $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. L'Agence pour l'Energie Nucléaire [HUM-05] a récemment mené un bilan critique de l'état de l'art concernant ces systèmes. Quelques produits de solubilité de la phase solide $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ([DOR-58], [ZAK-60], [NIK-79]) et quelques constantes de formation ([ZAK-60], [NIK-79], [GRI-60], [KUM-67]) des espèces $U(C_2O_4)^{2+}$, $U(C_2O_4)_2$ (aq), $U(C_2O_4)_3^{2-}$ et $U(C_2O_4)_4^{4-}$ ont été extraites. Néanmoins, ces données sont considérées, à l'heure actuelle, comme des « grandeurs qualitatives pour la modélisation des équilibres » [HUM-07]. De plus, aucun de ces travaux ne fait référence à des constantes déterminées en milieu acide nitrique.

D'autres publications n'ont pas été retenues par les auteurs de la revue. Les raisons essentielles, détaillées ci-après, sont principalement justifiées par les difficultés liées à la stabilisation de l'uranium au degré d'oxydation IV. **Elles constituent la base des vérifications à mener pour les études de solubilité des composés mixtes.**

- **L'uranium(IV) présente de fortes tendances à s'hydrolyser** [GUI-03]. Ce phénomène, non pris en compte dans plusieurs études, peut être évité lorsque la concentration d'acide est supérieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,

- **L'uranium(IV) est très sensible à l'oxydation en milieu nitrique due à l'acide nitreux.** La présence d'un agent réducteur tel que le nitrate d'hydrazinium permet la métastabilité de l'actinide à ce degré d'oxydation en solution nitrique. Certaines publications ne font pas référence à l'utilisation d'agent stabilisant,

- **Les données de solubilité ne sont que rarement reliées à une description précise de la structure de la phase solide.** L'importance de cet aspect a déjà été évoquée dans les parties précédentes. De plus, GRENTHE *et al.* [GRE-69] ont montré que des transitions de phase peuvent se produire lors de mesures de solubilité d'oxalates de lanthanides. Afin de maintenir la force ionique en solution constante lors d'expériences de dissolution, des ions

sodium ont été introduits par les auteurs. Cela a eu pour conséquence d'engendrer un changement de phase, le cation monochargé entrant alors dans la structure cristalline. De ce fait, la solubilité mesurée ne fait plus référence aux équilibres envisagés *a priori*.

Ce manque de données de référence s'accompagne, en outre, de modifications des spectres UV-visible de l'uranium(IV) suite à leur complexation avec les ions oxalate [MES-00].

Néanmoins, cet inconvénient peut s'avérer être un avantage en tirant profit d'un domaine particulier de la chimie : **la chimiométrie**. Elle comprend l'ensemble des disciplines qui visent à traiter des données chimiques à partir de lois mathématiques et statistiques. Ces techniques permettent ainsi d'interpréter des données expérimentales qui ne peuvent pas être traitées de manière « simple » (si les paramètres du système étudié ne sont pas connus par exemple).

La chimiométrie a déjà été adaptée à l'analyse spectrophotométrique par POCHON afin d'interpréter des données spectrales lorsque les spectres étalons ne sont pas connus [POC-00].

Une étude particulière est donc menée, à partir des programmes chimiométriques développés par cet auteur, en vue d'identifier les différentes espèces à base d'ions oxalate et d'uranium(IV), de déterminer les spectres références de chacune d'entre elles et les constantes de complexation associées dans le milieu de l'étude.

II.4.1. Acquisition des spectres UV-visible

Une solution de nitrate d'uranium(IV) est ajustée à 10^{-4} mol.L⁻¹ dans un milieu présentant une concentration d'acide nitrique de 1 mol.L⁻¹ et une concentration de nitrate d'hydrazinium de l'ordre de 0,1 mol.L⁻¹. Dans ces conditions, les risques liés aux réactions d'hydrolyse et d'oxydation sont réduits. De faibles quantités d'une solution d'acide oxalique concentrée sont ensuite ajoutées progressivement à la solution d'uranium(IV) de telle sorte que la concentration du diacide varie entre $4,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ et $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Dans ce domaine d'acidité, l'acide oxalique se présente essentiellement sous sa forme neutre. Après chaque addition, la solution est homogénéisée et le spectre UV-visible est enregistré. En raison de la faible concentration d'uranium(IV) en solution (afin d'éviter les réactions de précipitation), des cuves en quartz de trajet optique 50 mm sont utilisées.

Pour des teneurs d'acide oxalique plus importantes (comprises entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 0,5 mol.L⁻¹), le protocole expérimental est légèrement différent. L'acide oxalique est pesé et

dilué dans le milieu étudié et un volume adapté d'uranium(IV) est ajouté de telle sorte que la concentration de cet actinide soit de 10^{-4} mol.L⁻¹.

Le suivi spectrophotométrique de la complexation de l'uranium(IV) par les ions oxalate est représenté sur la figure 33.

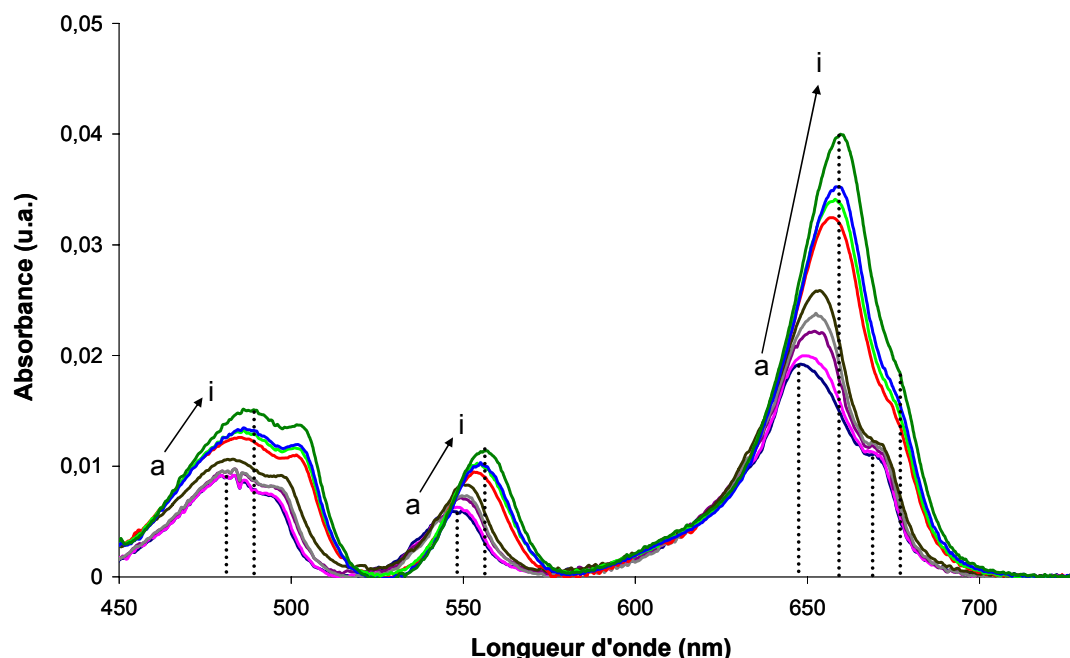


Figure 33 : Suivi spectrophotométrique de la complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate ($[U(IV)] = 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $[HNO_3] = 1$ mol.L⁻¹, $[N_2H_5^+] = 0,1$ mol.L⁻¹, $l = 50$ mm, T ambiante) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) 0 ; (b) $4,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ; (c) $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; (d) $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; (e) $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; (f) $0,15$ mol.L⁻¹ ; (g) $0,2$ mol.L⁻¹ ; (h) $0,3$ mol.L⁻¹ ; (i) $0,5$ mol.L⁻¹.

En l'absence d'acide oxalique, dans les conditions de l'étude, la bande d'absorption caractéristique la plus intense de l'ion U^{4+} se situe à 648 nm. Cette bande (et l'ensemble du spectre par ailleurs) est modifiée dès l'ajout des ions complexants en solution. Jusqu'à environ 10^{-3} mol.L⁻¹ d'acide oxalique, cette bande se décale vers les plus grandes longueurs d'onde. Ces modifications sont également associées à une augmentation de l'absorbance de ce pic majeur.

L'évolution du spectre d'uranium(IV) se poursuit lorsque des quantités plus importantes d'ions oxalate sont ajoutées. Pour une concentration d'acide oxalique de $0,5$ mol.L⁻¹, la bande la plus intense se situe à 659,5 nm et l'épaule caractéristique du cation non complexé à 670 nm tend à disparaître.

S'il est clair que les réactions de complexation entre les ions oxalate et l'uranium(IV) sont responsables de ces modifications spectrales, il n'est pas possible

d'en déduire directement la nature des espèces formées ainsi que leur spectre étalon. Classiquement, en spectrophotométrie UV-visible, la transition de la prépondérance d'une espèce à une autre est marquée par un point isobestique. Ce point correspond à une longueur d'onde pour laquelle deux substances ont le même coefficient d'extinction molaire. Aucun point caractéristique ne ressort visiblement des spectres. **De ce fait, il est nécessaire de mener une analyse chimiométrique des spectres pour parvenir à la quantification des différentes espèces en solution.**

II.4.2. Analyse chimiométrique des spectres UV-visible

Les techniques chimiométriques auxquelles nous avons recours font appel à un traitement matriciel des spectres UV-visible à partir de la loi de Beer-Lambert (équation II-2).

Toutes les données sont regroupées de la manière suivante :

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \xrightarrow{n} & & \xleftarrow{x} \\
 \text{spectres} & & \text{espèces} \\
 \left(\begin{array}{c} \text{A}_{\text{EXP}} \end{array} \right) & = & \left(\begin{array}{c} \epsilon \end{array} \right) \cdot l \cdot \left(\begin{array}{c} \text{C} \end{array} \right) \updownarrow x \\
 \text{Longueur d'onde} \updownarrow & & \xleftarrow{n}
 \end{array}
 \end{array}
 \tag{II-10}$$

La matrice A_{EXP} des absorbances expérimentales (définie pour chaque longueur d'onde étudiée et le nombre de spectre enregistré noté n) est décomposée à partir du produit de la matrice des coefficients d'extinction molaire ϵ des différentes espèces x présentes en solution avec la matrice des concentrations C (concentrations qui dépendent des constantes de complexation).

Afin de calculer les constantes de réaction et de déterminer les spectres des complexes résultants, la méthodologie se divise en deux étapes :

- **La détermination du nombre d'espèces par l'Analyse en Composantes Principales (ACP),**
- **Le calcul des constantes de complexation et des spectres de référence par analyse factorielle basée sur un modèle physique ou chimique appelée Modeling Factor Analysis (MFA).**

Dans cette étude, 37 spectres sont traités sur un domaine de longueur d'onde compris entre 450 et 730 nm. La méthode d'analyse factorielle est tirée de modèles développés par MALINOWSKI [MAL-91] retranscrits sous MAPLE V version 3.0 par POCHON [POC-00].

- **Analyse en Composantes Principales (ACP)**

Cette étape est primordiale car le résultat qui en découle va orienter la plupart des opérations effectuées postérieurement sur la matrice. Le principe repose sur l'étude des valeurs propres de la matrice dite de « covariance » \mathbf{Z} qui est obtenue en multipliant la transposée de \mathbf{A}_{EXP} notée \mathbf{A}_{EXP}^T par la matrice \mathbf{A}_{EXP} :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{A}_{EXP}^T \cdot \mathbf{A}_{EXP} \quad (\text{II-11})$$

La matrice de covariance est carrée de dimension $n \times n$. Le nombre de valeurs propres calculé en diagonalisant cette matrice sera donc n . La décomposition de la matrice \mathbf{Z} consiste à rechercher une matrice \mathbf{Q} et une matrice $\mathbf{\Lambda}$ telles que :

$$\mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{Z} \cdot \mathbf{Q} = [\lambda_i \delta_{ij}] = \mathbf{\Lambda} \text{ avec } \delta_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j, \delta_{ij} = 1 \text{ pour } j = i \text{ et } \mathbf{Z} \mathbf{q}_i = \lambda_i \mathbf{q}_i \quad (\text{II-12})$$

où \mathbf{Q} est la matrice des vecteurs propres, les λ_i sont les valeurs propres de \mathbf{Z} et les \mathbf{q}_i sont les vecteurs propres de \mathbf{Z} .

Dans le cas idéal où les modifications spectrales sont uniquement dues à des variations de composition du système (pas de bruit de fond), le nombre de valeurs propres correspond au nombre d'espèces présentes en solution. Les autres valeurs propres sont nulles. Dans un cas pratique (présence de bruit de fond), aucune valeur propre n'est nulle. Il convient alors de distinguer celles qui sont significativement différentes de 0 des autres.

Dans ce travail, un test par traitement EFA (Evolving Factor Analysis) des spectres est effectué. Celui-ci consiste à calculer le logarithme de toutes les valeurs propres λ_i normalisées à 1 ($\ln(\lambda_i/\sum \lambda_i)$) en prenant la série complète des spectres. La représentation de cette fonction par rapport au nombre de spectres traités permet de visualiser l'apparition et l'évolution des espèces dans le milieu réactionnel (figure 34).

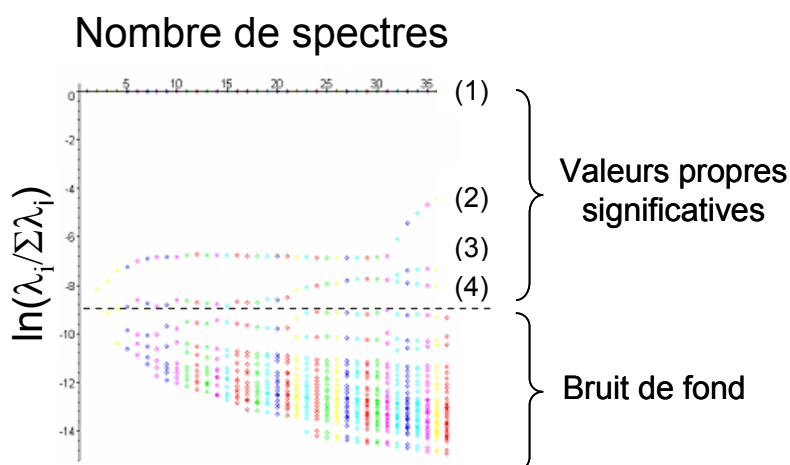
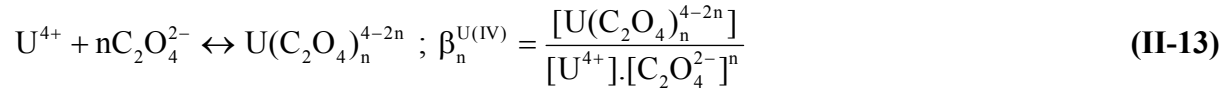


Figure 34 : Evolution du logarithme des valeurs propres normalisées à 1 en fonction du nombre de spectres (traitement EFA).

Plus cette fonction est proche de 0, plus l'espèce a de probabilité d'exister. Les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'espèces identifiées lors de l'étude de la complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate. Ainsi, **quatre espèces sont mises en évidence dans les conditions de l'étude.**

- **Modeling Factor Analysis (MFA)**

Cette méthode est basée sur le modèle chimique qui caractérise le système étudié, c'est-à-dire les équilibres de l'uranium(IV) avec les ions oxalate. Ces équations s'écrivent :



Comme pour les complexes à base de néodyme(III), la plupart des études de la littérature considèrent que seule la forme la plus basique des ions oxalate complexe l'uranium(IV) [HUM-05]. Ainsi, les complexes du type $U(HC_2O_4)_n^{4-n}$ ne sont pas pris en compte dans ces calculs. Il en va de même pour les espèces polymétalliques. **De ce fait, les quatre espèces caractérisées précédemment sont U^{4+} , $U(C_2O_4)^{2+}$, $U(C_2O_4)_2$ (aq) et $U(C_2O_4)_3^{2-}$.**

La concentration totale d'uranium(IV) en solution $[U(IV)]_{tot}$ s'écrit alors :

$$[U(IV)]_{tot} = [U^{4+}] + \sum_{n=1} [U(C_2O_4)_n^{4-2n}] \quad (II-14)$$

$$[U(IV)]_{tot} = [U^{4+}].(1 + \beta_1^{U(IV)}[C_2O_4^{2-}] + \beta_2^{U(IV)}[C_2O_4^{2-}]^2 + \beta_3^{U(IV)}[C_2O_4^{2-}]^3)$$

Ainsi, l'absorbance mesurée expérimentalement, à une longueur d'onde donnée, se note :

$$A_{EXP} = l.[U^{4+}].(\epsilon_0 + \epsilon_1.\beta_1^{U(IV)}[C_2O_4^{2-}] + \epsilon_2.\beta_2^{U(IV)}[C_2O_4^{2-}]^2 + \epsilon_3.\beta_3^{U(IV)}[C_2O_4^{2-}]^3) \quad (II-15)$$

Dans cette équation, les termes ϵ_n symbolisent les coefficients d'absorption molaire des différents complexes. Ces derniers sont les inconnus de l'égalité tout comme les constantes de complexation des espèces.

A partir de premières valeurs hypothétiques des constantes de complexation, une matrice des concentrations C_{CAL} peut être estimée pour chaque solution. Une matrice des coefficients d'extinction molaire ϵ_{CAL} peut alors être générée connaissant la matrice des absorbances expérimentales A_{EXP} suivant la relation :

$$\epsilon_{CAL} = \frac{1}{l}.A_{EXP}.C_{CAL}^T.(C_{CAL}.C_{CAL}^T)^{-1} = \frac{1}{l}.A_{EXP}.C^+ \quad (II-16)$$

Dans cette équation, C_{CAL}^T représente la transposée de la matrice des concentrations calculées et C^+ la matrice pseudo-inverse de C_{CAL} .

Le produit de la matrice des concentrations C_{CAL} avec ϵ_{CAL} mène à une matrice des absorbances A_{CAL} qui est comparée alors avec la matrice des absorbances expérimentales. Le principe du calcul s'articule sur la variation, par itération, des constantes de complexation de telle sorte que la fonction différence entre les deux matrices d'absorbance soit minimisée. Une fois le modèle écrit, la méthode chimiométrique repose alors sur le calcul de la matrice pseudo-inverse des concentrations C^+ .

Cette méthode est appliquée à notre système. Les spectres étalons générés par le traitement chimiométrique sont représentés sur la figure 35.

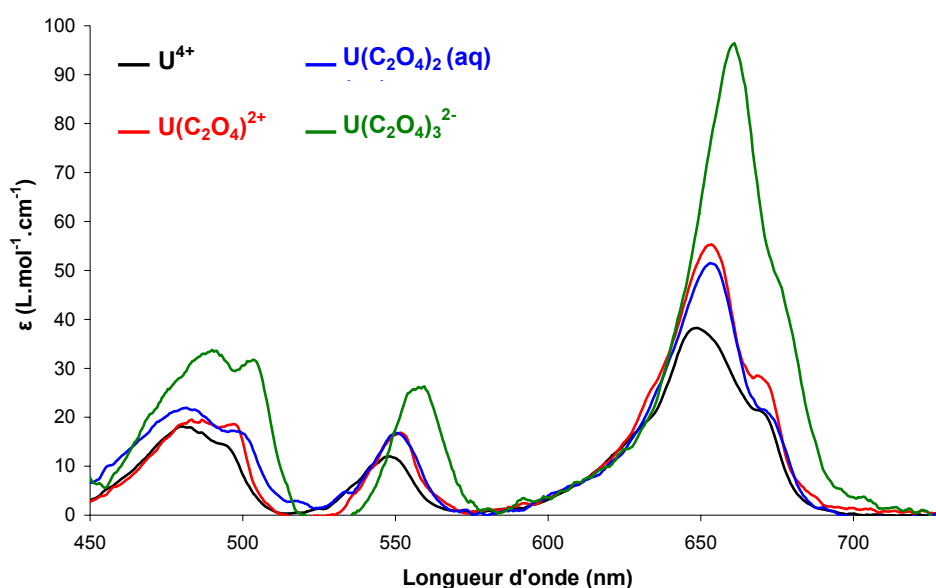


Figure 35 : Spectres étalons des espèces U^{4+} , $U(C_2O_4)^{2+}$, $U(C_2O_4)_2(aq)$ et $U(C_2O_4)_3^{2-}$ ($[HNO_3] = 1 mol.L^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 mol.L^{-1}$, T ambiante).

Les constantes de complexation qui résultent des calculs chimiométriques sont indiquées dans le tableau 8.

$\log(\beta_1^{U(IV)})$	$8,4 \pm 0,1$
$\log(\beta_2^{U(IV)})$	$16,2 \pm 0,2$
$\log(\beta_3^{U(IV)})$	$21,5 \pm 0,2$

Tableau 8 : Récapitulatif des constantes apparentes de complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate ($[HNO_3] = 1 mol.L^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 mol.L^{-1}$, T ambiante).

L'incertitude sur les constantes de complexation est estimée à partir des fluctuations de ces valeurs en fonction du nombre de spectres utilisés (pour $\beta_1^{U(IV)}$) et l'étendue de

longueur d'onde utilisée pour les calculs (pour $\beta_2^{U(IV)}$ et $\beta_3^{U(IV)}$). Ces variations sont représentées sur la figure 36.

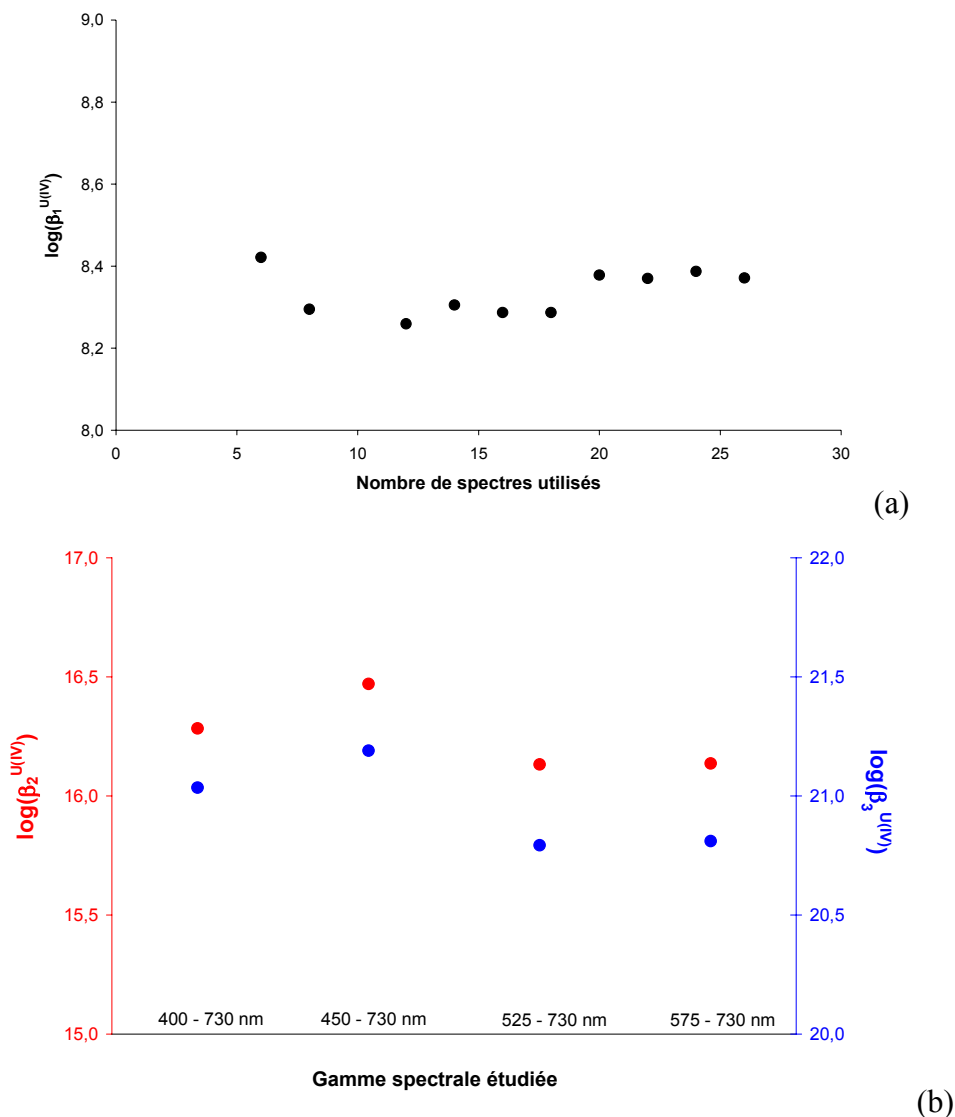


Figure 36 : Evolution des constantes de complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate en fonction du nombre de spectres (a) et des gammes spectrales étudiées (b) pour le calcul des incertitudes.

En vue de l'utilisation ultérieure des spectres étalons et des constantes apparentes de complexation pour les études de solubilité des oxalates mixtes, il paraît essentiel de valider la méthode par des mesures de solubilité menées sur un système chimique proche : l'oxalate d'uranium(IV) de formule $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$.

A partir d'un traitement chimiométrique des spectres UV-visible illustrant la complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate, quatre espèces U^{4+} , $U(C_2O_4)^{2+}$, $U(C_2O_4)_2$ (aq) et $U(C_2O_4)_3^{2-}$ ont été caractérisées en solution. Les constantes de complexation ainsi que les spectres étalons de ces espèces ont été évalués afin de permettre leur quantification lors de l'étude de solubilité de l'oxalate mixte hexagonal.

II.4.3. Validation de la méthode analytique

Cette étape consiste à effectuer des mesures de solubilité par dissolution de l'oxalate d'uranium(IV) hexahydraté à différentes concentrations d'acide oxalique totale $[H_2C_2O_4]_{tot}$ comprises entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $0,602 \text{ mol.L}^{-1}$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

L'objectif principal de cette série d'expériences consiste à valider la méthode d'acquisition des données de solubilité qui sera étendue aux oxalates mixtes en suivant les avis de l'Agence pour l'Energie Nucléaire pour les systèmes à base d'uranium(IV).

Pour cela, il est nécessaire de contrôler :

- **La stabilité de la phase solide** par des analyses par diffraction des rayons X du composé avant et après la mesure de solubilité,

- **L'absence d'oxydation significative de l'uranium(IV) lors des mesures de solubilité.** Les solutions sont alors quantifiées de deux manières différentes. La première méthode correspond à une analyse factorielle des spectres UV-visible des solutions de dissolution de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. L'analyse factorielle est effectuée à l'aide des spectres étalons des complexes U(IV)-oxalate et elle donne accès à la concentration d'uranium(IV) en solution. La seconde méthode permet de déterminer la concentration totale d'uranium en solution (c'est-à-dire l'uranium(IV) et éventuellement l'uranium(VI)) par colorimétrie avec l'arsenazo III (le protocole de cette méthode est détaillé en annexe 3). L'accord des mesures réalisées par ces deux techniques permettrait de vérifier la validité de la méthode basée sur l'analyse factorielle. De plus, l'analyse des valeurs de solubilité est un moyen de confirmer le nombre d'espèces observées lors de l'étude chimiométrique ainsi que les valeurs des constantes de réaction associées.

- **Synthèse de l'oxalate d'uranium(IV)**

L'oxalate d'uranium(IV) $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ est obtenu par précipitation après le mélange d'une solution de nitrate d'uranium(IV) en milieu acide nitrique en présence de nitrate

d'hydrazinium avec de l'acide oxalique. Après filtration et lavage, le composé est analysé par diffraction des rayons X et le diagramme est comparé aux données de la littérature.

- **Vérification de la stabilité du système durant la dissolution**

La mesure de la concentration totale d'uranium $[U]_{tot}$ dans le système en fonction de la durée de la dissolution permet de vérifier qu'un état d'équilibre est atteint. Pour cela, la poudre est mise en contact avec le milieu d'étude. Le système est laissé sous agitation pendant une période donnée avant sa filtration, l'analyse des solutions étant ensuite réalisée afin d'effectuer un suivi de la concentration d'uranium en solution. Un exemple de ces suivis est illustré sur la figure 37. La stabilisation des mesures permet de vérifier que l'équilibre est atteint en moins de 5 minutes.

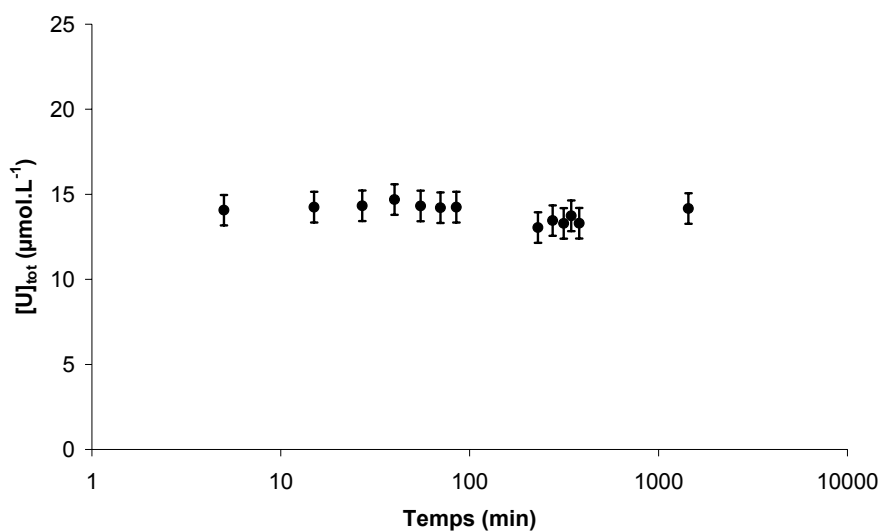


Figure 37 : Suivi de la concentration totale d'uranium en fonction du temps de contact entre la phase $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ et la solution de dissolution ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{tot} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Ces expériences sont répétées aux différentes concentrations d'acide oxalique définies en amont. A la fin des expériences, les diffractogrammes des poudres filtrées sont enregistrés afin de vérifier la stabilité de la phase solide par rapport au composé initial. Les diagrammes sont reportés sur la figure 38.

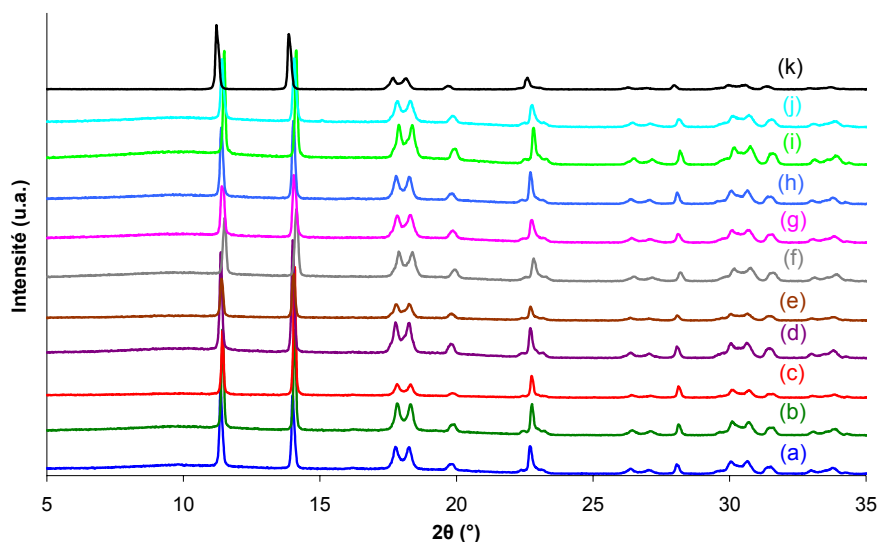
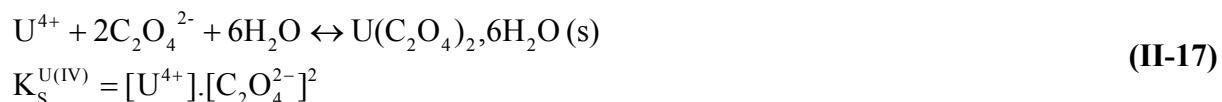


Figure 38 : Vérification de la stabilité de la phase cristalline en fonction des conditions du milieu de dissolution ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $0,011 \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $0,051 \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $0,101 \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (h) $0,352 \text{ mol.L}^{-1}$; (i) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; (j) $0,602 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec (k) le diffractogramme de la phase solide initiale.

Lors de la mise en équilibre entre le milieu de dissolution et la phase solide, il apparaît qu'aucune transition de phase ne se produit. De ce fait, l'équilibre étudié entre la solution et la phase solide s'écrit :



- **Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes analytiques**

La concentration d'uranium(IV) est d'abord déterminée par analyse factorielle des spectres directs UV-visible. La figure 39 reprend un exemple de déconvolution de spectre qui permet de visualiser directement la spéciation de l'uranium(IV) en solution.

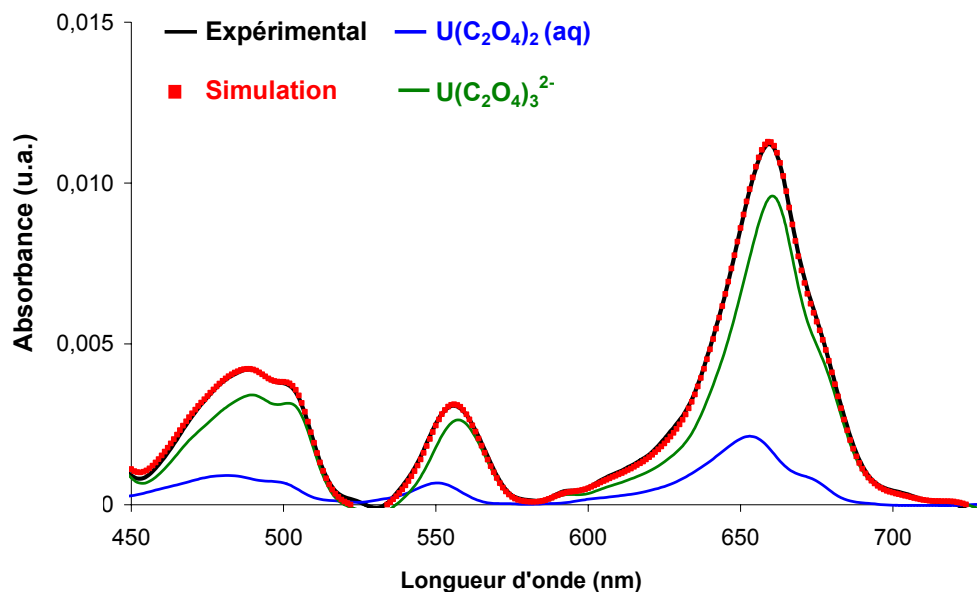


Figure 39 : Exemple d'analyse factorielle des spectres UV-visible lors de l'étude de solubilité de l'oxalate $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{tot} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 50 \text{ mm}$).

Ces données $[U(IV)]_{analyse\ factorielle}$ sont comparées aux concentrations totales d'uranium $[U]_{arsenazo}$ mesurées par colorimétrie (tableau 9).

$[H_2C_2O_4]_{tot}$ (mol.L^{-1})	$[U(IV)]_{analyse\ factorielle}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	$[U]_{arsenazo}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
$2 \cdot 10^{-4}$	$80,8 \pm 5,5$	$79,5 \pm 1,6$
$4 \cdot 10^{-4}$	$50,4 \pm 3,4$	$52,7 \pm 1,4$
$2 \cdot 10^{-3}$	$16,0 \pm 1,1$	$18,7 \pm 1,2$
0,011	$7,7 \pm 0,5$	$9,9 \pm 1,2$
0,051	$8,0 \pm 0,5$	$9,5 \pm 1,2$
0,101	$10,2 \pm 0,7$	$12,9 \pm 1,2$
0,15	$13,1 \pm 0,9$	$15,7 \pm 1,2$
0,352	$21,7 \pm 1,5$	$24,3 \pm 1,2$
0,5	$28,9 \pm 2,0$	$31,4 \pm 1,2$
0,602	$30,8 \pm 2,1$	$33,5 \pm 1,2$

Tableau 9 : Comparaison des concentrations d'uranium mesurées par analyse factorielle des spectres UV-visible et par colorimétrie lors de l'étude de solubilité de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

L'analyse des données obtenues permet de noter une bonne concordance entre les concentrations mesurées par les deux techniques. Etant donné que les concentrations mesurées par colorimétrie ne sont pas significativement supérieures à celles déterminées par analyse factorielle, **il apparaît que l'oxydation de l'uranium(IV) n'est pas un phénomène marqué dans le cadre de nos études.**

- **Modélisation de la solubilité de l'oxalate $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$**

A partir des équilibres de précipitation de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, des équilibres de formation de complexes du type $U(C_2O_4)_n^{4-2n}$ et des équilibres de dissociation de l'acide oxalique, la concentration totale d'uranium(IV) en solution s'écrit :

$$[U(IV)]_{\text{tot}} = \frac{K_S^{U(IV)}}{[C_2O_4^{2-}]^2} + \frac{K_S \beta_1^{U(IV)}}{[C_2O_4^{2-}]} + K_S^{U(IV)} \beta_2^{U(IV)} + K_S^{U(IV)} \beta_3^{U(IV)} [C_2O_4^{2-}] + \dots \quad (\text{II-18})$$

Le traitement de la courbe représentant la variation de la concentration d'uranium(IV) en solution en fonction de la concentration d'ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ (figure 40) permet de remonter au nombre d'espèces mises en évidence lors de l'étude.

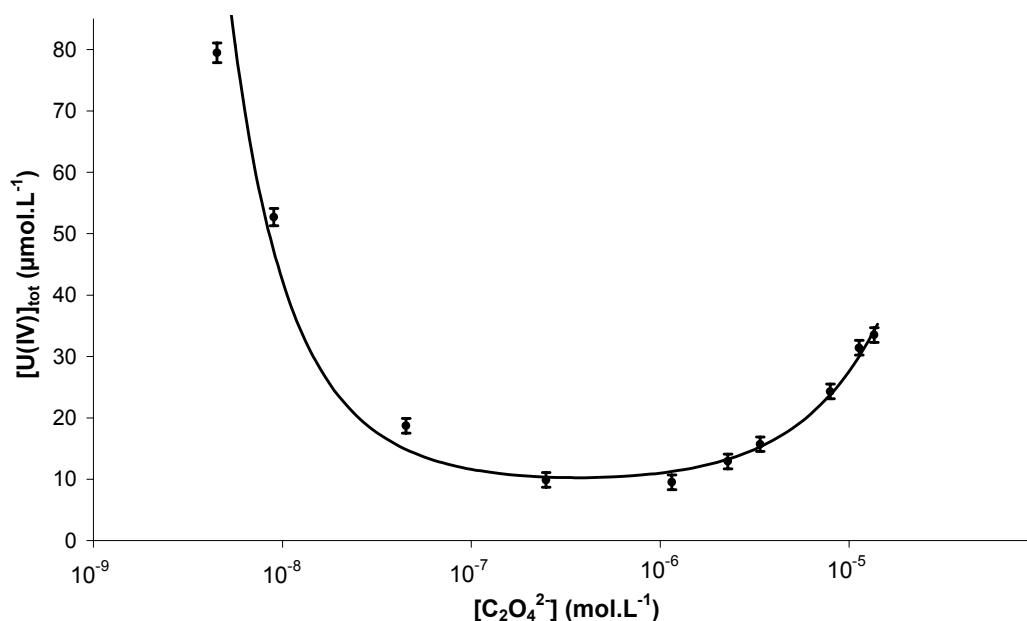


Figure 40 : Comparaison des concentrations d'uranium(IV) mesurées lors des études de dissolution de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (●) avec le modèle établi (—) ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Quatre espèces identiques à celles déterminées par l'étude chimométrique sont mises en évidence.

La modélisation est alors réalisée en minimisant la fonction (équation II-19) correspondant à la différence entre la concentration calculée $[U(IV)]_{CAL}$ par l'équation II-18 et

la concentration mesurée expérimentalement $[U(IV)]_{EXP}$ (N représente le nombre de points utilisés dans la modélisation).

$$\sqrt{\frac{\sum (\log[U(IV)_{CAL}] - \log[U(IV)_{EXP}])^2}{N}} \quad (\text{II-19})$$

Les constantes apparentes déduites sont données dans le tableau 10.

$\log(K_s^{U(IV)})$	$-21,1 \pm 0,1$
$\log(\beta_1^{U(IV)})$	$8,4 \pm 0,2$
$\log(\beta_2^{U(IV)})$	$16,0 \pm 0,1$
$\log(\beta_3^{U(IV)})$	$21,3 \pm 0,2$

Tableau 10 : Récapitulatif des constantes apparentes de complexation de l'uranium(IV) avec les ions oxalate et du produit de solubilité apparent de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

II.4.4. Comparaison et conclusion

Le tableau 11 regroupe l'ensemble des constantes recueillies lors de l'étude chimométrique ($K^{U(IV)}_{chimimétrie}$) et lors de la modélisation ($K^{U(IV)}_{solubilité}$). Afin de les confronter aux données de la littérature validées par l'Agence pour l'Energie Nucléaire [HUM-05], les constantes calculées au cours de cette étude sont retranscrites suivant les mêmes équilibres.

L'examen des constantes déterminées au cours de la présente étude montre une bonne adéquation entre les données de l'étude statistique issue de l'analyse factorielle et celles déterminées à partir des mesures expérimentales de solubilité. La mise en parallèle avec les valeurs de la littérature est, en revanche, plus difficile. En effet, la diversité des milieux et des conditions expérimentales, ne permet pas une comparaison directe des constantes apparentes de réaction. Néanmoins, l'ordre de grandeur des valeurs publiées par ZAKHAROVA [ZAK-60] et NIKOLAEVA [NIK-79] reste proche de celui obtenu dans ce travail. Il est toutefois important de noter que ZAKHAROVA a mis en évidence une espèce $U(C_2O_4)_4^{4-}$ permettant d'affiner ses mesures de solubilité. Il est probable que cette espèce puisse être observée en augmentant la gamme de concentration d'acide oxalique.

De manière générale, l'objectif qui consiste à valider la méthode analytique est atteint. L'analyse factorielle des spectres UV-visible peut donc être effectuée dans le but d'effectuer directement la spéciation de l'uranium(IV) dans le milieu d'étude.

$\log(K^{U(IV)})$ [ZAK-60]	$\log(K^{U(IV)})$ [NIK-79]	$\log(K^{U(IV)})_{\text{chimimétrie}}$	$\log(K^{U(IV)})_{\text{solubilité}}$
$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow U(C_2O_4)_2(aq) + 6H_2O$			
$-4,52 \pm 0,20^{(a)}$	$-4,82 \pm 0,20^{(b)}$	-	$-5,1 \pm 0,1^{(c)}$
$U(C_2O_4)^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_2(aq)$			
-	$8,28 \pm 0,20^{(d)}$	$7,8 \pm 0,2^{(c)}$	$7,6 \pm 0,2^{(c)}$
$U(C_2O_4)_2(aq) + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_3^{2-}$			
-	$5,05 \pm 0,20^{(e)}$	$5,3 \pm 0,2^{(c)}$	$5,3 \pm 0,2^{(c)}$
$U^{4+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)^{2+}$			
$8,6 \pm 0,2^{(f)}$	-	$8,4 \pm 0,1^{(c)}$	$8,4 \pm 0,2^{(c)}$
$U^{4+} + 2C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_2(aq)$			
$16,85 \pm 0,20^{(f)}$	-	$16,2 \pm 0,2^{(c)}$	$16,0 \pm 0,1^{(c)}$
$17,40 \pm 0,20^{(f)}$	-		
$U^{4+} + 3C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_3^{2-}$			
$22,77 \pm 0,20^{(f)}$	-	$21,5 \pm 0,2^{(c)}$	$21,3 \pm 0,2^{(c)}$
$22,58 \pm 0,20^{(f)}$	-		
$U^{4+} + 4C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_4^{4-}$			
$27,24 \pm 0,20^{(f)}$	-	-	-
$27,38 \pm 0,20^{(f)}$	-	-	-

Tableau 11 : Comparaison des constantes de réaction pour le système U(IV)-acide oxalique obtenues dans les conditions : (a) $[HCl] = (0-3) \text{ mol.L}^{-1}$, température non précisée ; (b) $[HClO_4] = 0,1005 \text{ mol.kg}^{-1}$, $T = 25^\circ C$; (c) $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante ; (d) $[HClO_4] = 0,735 \text{ mol.kg}^{-1}$, $T = 25^\circ C$; (e) $[Na_2(C_2O_4)] = 0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$, $T = 20^\circ C$; (f) $[HCl] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(NH_4)_2(C_2O_4)] = (0,07-0,241) \text{ mol.L}^{-1}$, température non précisée.

II.5. Extension de la méthode à d'autres systèmes

L'étude réalisée sur les équilibres entre l'uranium(IV) et les ions oxalate a eu pour but de développer une méthode analytique qui permette de déterminer les concentrations des différentes espèces en solution par analyse factorielle des spectres UV-visible. Néanmoins, il est probable que d'autres espèces que l'uranium(IV) et le néodyme(III) apportent leurs contributions aux spectres expérimentaux. Ces contributions peuvent, par ailleurs, être modifiées du fait de la complexation avec les ions oxalate.

La méthodologie précédente est maintenant étendue à deux systèmes : l'uranium(VI) et le plutonium(IV). Les résultats de ces études sont donnés ci-après.

II.5.1. Equilibres entre l'uranium(VI) et l'acide oxalique

La présence probable d'uranium(VI) dans les eaux mères oxaliques a déjà été évoquée et observée sur les spectres UV-visible de ces solutions (figure 29). De nombreuses études ont été menées sur la détermination des constantes de complexation et de précipitation de l'uranium(VI) avec l'acide oxalique [HUM-05]. Des travaux récents [BER-09] illustrent même les variations spectrales dues à la complexation de UO_2^{2+} avec les ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en milieu NaClO_4 .

L'étude chimométrique est toujours réalisée en milieu nitrique 1 mol.L^{-1} en faisant varier la concentration d'acide oxalique entre 0 et $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ suivant un protocole expérimental similaire à celui appliqué pour l'uranium(IV). L'évolution spectrale est représentée sur la figure 41.

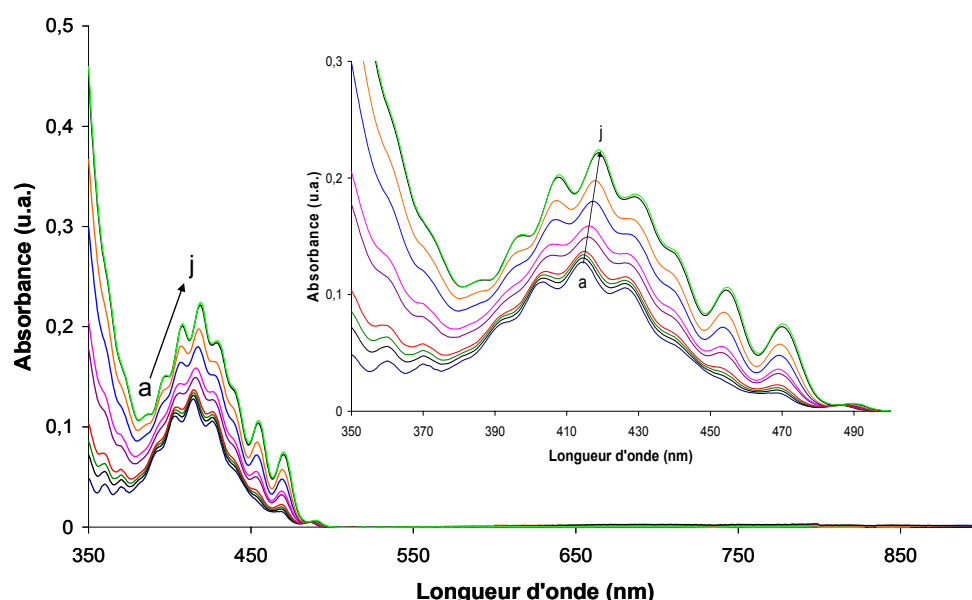


Figure 41 : Suivi spectrophotométrique de la complexation de l'uranium(VI) avec les ions oxalate ($[U(VI)] = 3,06.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $l = 50 \text{ mm}$) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) 0 ; (b) $2,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $4,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $6,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $0,024 \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$; (h) $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; (i) $0,48 \text{ mol.L}^{-1}$; (j) $0,70 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'uranium(VI) présente la particularité d'avoir un coefficient d'absorption molaire très faible entre 500 et 900 nm. La partie intéressante du spectre se situe donc entre 350 et 500 nm. De manière générale, l'ajout d'acide oxalique au sein du milieu entraîne un décalage de l'ensemble du spectre vers les longueurs d'onde les plus importantes. Ce décalage s'ajoute à une évolution croissante de l'absorbance dans le domaine considéré.

L'Analyse en Composantes Principales indique la présence de trois espèces différentes. En référence aux travaux déjà effectués [HUM-05], aucune preuve expérimentale n'a permis de vérifier l'existence d'espèces polynucléaires en solution et la formation possible de complexe du type $\text{UO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)^+$, $\text{UO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$ (aq) et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ est toujours soumise à discussion. C'est pourquoi, **ces trois espèces sont identifiées comme étant UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (aq) et $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$.**

A partir de ces hypothèses, le second traitement chimiométrique (Modeling Factor Analysis) est effectué dans le but d'évaluer les constantes de complexation de ces trois espèces et surtout de déterminer les spectres étalons de celles-ci. La représentation de ces spectres est donnée sur la figure 42.

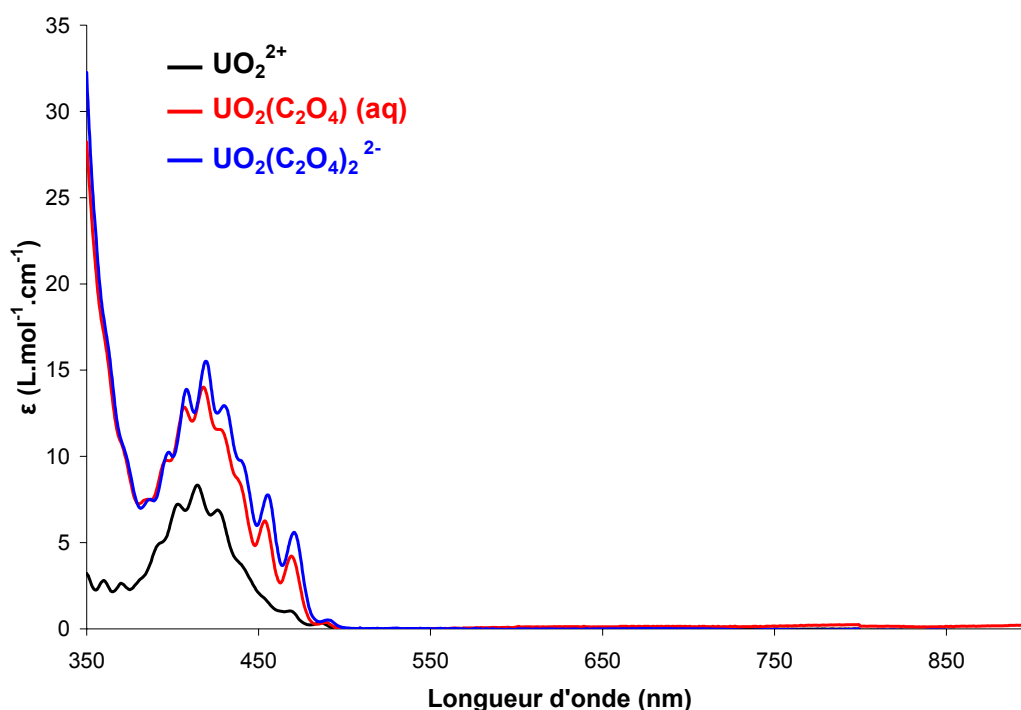


Figure 42 : Spectres étalons des espèces UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (aq) et $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Le tableau 12 permet de comparer les différentes constantes de complexation relevées dans la littérature pour des conditions chimiques proches de l'étude.

Conditions expérimentales	$\log(K^{U(VI)})$	Références
$UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(C_2O_4) (aq)$		
I = 1,0 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 20°C	5,99 ± 0,03	[HAV-69]
I = 1,0 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 25°C	6,03 ± 0,03	[VAS-00]
I = 1,0 mol.kg ⁻¹ NaCl T = 25°C	5,92 ± 0,01	[BOR-01]
I = 1,00 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 25°C	6,04 ± 0,01	[BER-09]
I = 1,0 mol.L⁻¹ HNO₃ T ambiante	6,09 ± 0,05	Cette étude
$UO_2^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$		
I = 1,0 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 20°C	10,64 ± 0,06	[HAV-69]
I = 1,0 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 25°C	10,87 ± 0,07	[VAS-00]
I = 1,00 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 25°C	10,72 ± 0,03	[BER-09]
I = 1,0 mol.L⁻¹ HNO₃ T ambiante	11,0 ± 0,1	Cette étude
$UO_2^{2+} + 3C_2O_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$		
I = 1,0 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 25°C	14,0 ± 0,3	[VAS-00]
I = 1,00 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ T = 25°C	13,21 ± 0,22	[BER-09]
I = 1,0 mol.L⁻¹ HNO₃ T ambiante	-	Cette étude

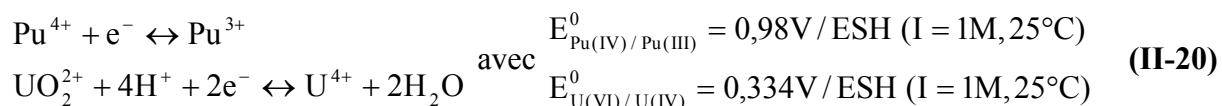
Tableau 12 : Comparaison des constantes de complexation estimées par chimométrie pour le système U(VI)-acide oxalique avec quelques données de la littérature.

L'examen de ces constantes illustre une bonne corrélation entre les valeurs déterminées par chimométrie et celles de la littérature. Les écarts observés, notamment pour la formation du complexe 1:2, proviennent probablement des différences de milieu, les ions nitrate étant relativement plus complexants que les ions perchlorate utilisés dans la plupart des études. De plus, dans certains travaux, le complexe $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ est évoqué. Son éventuelle présence a été testée dans le modèle lors de l'étude par Analyse en Composantes

Principales. Toutefois, dans les conditions de travail, aucun indice n'a permis de confirmer son existence.

II.5.2. Equilibres entre le plutonium(IV) et l'acide oxalique

En présence d'uranium(IV) en solution, le plutonium(IV) n'est pas attendu dans les eaux mères oxaliques. Les couples redox suivants interviennent en effet :



La loi de NERNST pour ces deux couples redox permet de décrire le potentiel normal apparent E , c'est-à-dire le potentiel effectif dans les conditions de l'étude :

$$\begin{array}{l} E_{\text{Pu(IV)/Pu(III)}} = E_{\text{Pu(IV)/Pu(III)}}^0 + \frac{2,3.R.T}{F} \cdot \log\left(\frac{[\text{Pu}^{4+}]}{[\text{Pu}^{3+}]}\right) \\ E_{\text{U(VI)/U(IV)}} = E_{\text{U(VI)/U(IV)}}^0 + \frac{2,3.R.T}{2.F} \cdot \log\left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}].[H^{+}]^4}{[\text{U}^{4+}]}\right) \end{array} \quad \text{(II-21)}$$

Dans ces équations, R et F symbolisent respectivement la constante des gaz parfaits et la constante de Faraday. Il apparaît ainsi que **les potentiels apparents des couples d'intérêt dépendent des concentrations des espèces élémentaires en solution.**

Or, comme cela a été mentionné précédemment, les concentrations des espèces élémentaires varient notamment en fonction des réactions de complexation avec les ions oxalate. Si ces éléments sont présents simultanément en solution, les réactions de complexation entrent alors en compétition.

En comparant les valeurs des constantes de réaction introduites tout au long de ce travail, il apparaît que la complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate est plus forte que celle du plutonium(III) tandis que la complexation de l'uranium(IV) avec les ligands $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est plus forte que celle de l'uranium(VI). Ainsi, en se référant à l'équation II-21, le potentiel apparent du couple $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ doit diminuer (le terme $[\text{Pu}^{4+}]$ est réduit par les réactions de complexation) tandis que le potentiel apparent du couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ doit croître avec la complexation.

Il est alors possible d'imaginer qu'un « **croisement des potentiels redox** » puisse se produire permettant ainsi de stabiliser l'uranium(IV) et le plutonium(IV) en solution en présence d'un (large) excès d'acide oxalique. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été reporté lors d'études précédentes [MES-00].

C'est pourquoi, le principe de l'étude chimiométrique est étendu au complexe de plutonium(IV) avec les ions oxalate. La méthodologie suivie est la même que pour les systèmes précédents. Néanmoins, étant donné la radiotoxicité de l'élément, celui-ci doit être manipulé en boîte à gants. Un montage particulier est donc mis en place afin de pouvoir réaliser ces analyses avec des cuves à long parcours optique. Le spectrophotomètre est relié au porte-cuve de la boîte à gants par un système de fibres optiques. Ces fibres sont intégrées dans l'enceinte de confinement par un montage étanche et sont reliées à un porte-cuve adapté pour des cuves présentant de longs trajets optiques (figure 43).

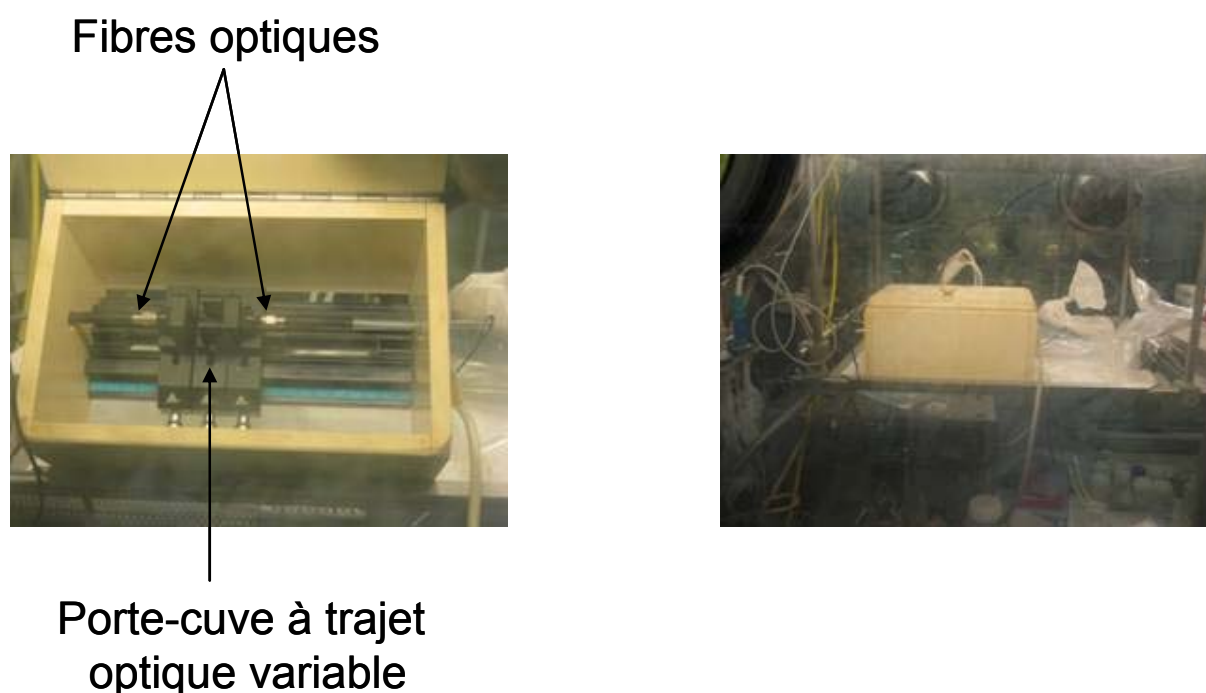


Figure 43 : Montage mis en place en boîte à gants pour l'analyse par spectrophotométrie UV-visible de solutions contenant du plutonium.

Pour cette étude, le plutonium(IV) est analysé pour une concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹ en milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹ sur une gamme de concentrations d'acide oxalique comprise entre 0 et 0,6 mol.L⁻¹. Les spectres sont enregistrés avec des cuves de trajet optique de 4 cm.

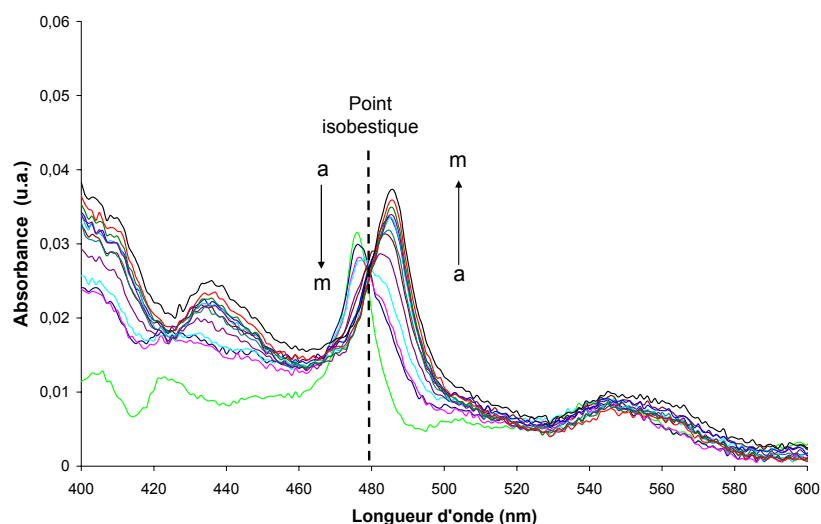


Figure 44 : Suivi spectrophotométrique de la complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate ($[Pu(IV)] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $l = 40 \text{ mm}$, T ambiante) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) 0 ; (b) $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (h) $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (i) $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (j) $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (k) $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (l) $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (m) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

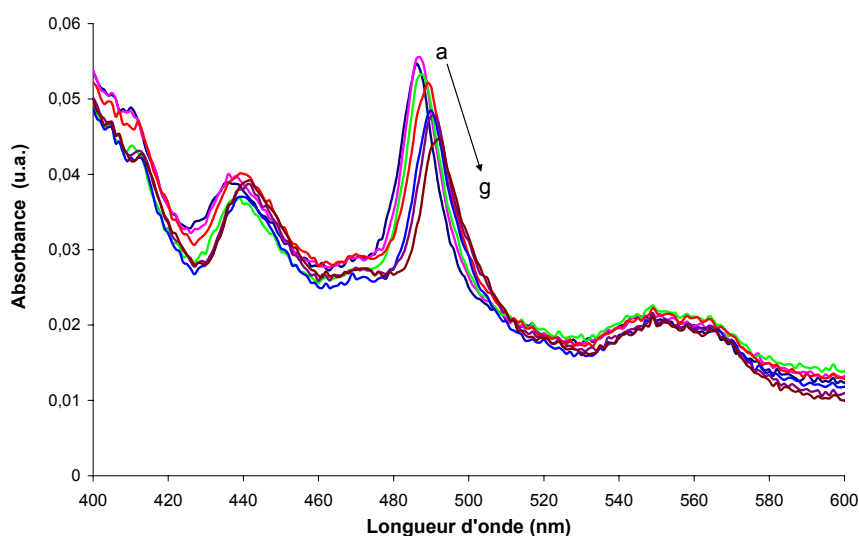


Figure 45 : Suivi spectrophotométrique de la complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate ($[Pu(IV)] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $l = 40 \text{ mm}$, T ambiante) pour différentes concentrations d'acide oxalique : (a) $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (e) $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; (f) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; (g) $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dès l'ajout d'acide oxalique dans le milieu, la bande d'absorption caractéristique du plutonium(IV) (située à 476 nm) est particulièrement modifiée (figure 44). Ces additions (jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide oxalique) entraînent une diminution d'absorbance de cette bande et l'apparition d'un épaulement à environ 483 nm. Au-delà, l'ajout d'ions oxalate entraîne une disparition de la bande à 476 nm. L'épaulement laisse la place à une nouvelle

bande d'absorption à 485 nm ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Par ailleurs, un point isobestique est aisément caractérisé pour une longueur d'onde de 479 nm marquant probablement le passage de l'espèce Pu^{4+} à $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$.

L'augmentation de la concentration d'acide oxalique de $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ provoque ensuite un décalage du pic vers les plus hautes longueurs d'onde. Ce décalage est associé à une diminution de l'absorbance (figure 45).

L'Analyse en Composantes Principales de ces spectres amène à mettre en évidence quatre espèces différentes. Comme pour les systèmes précédents, les différents articles de la littérature faisant référence à la complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate [HUM-05] n'indiquent pas la formation de composés polymétalliques ou du type $\text{Pu}(\text{HC}_2\text{O}_4)_n^{4-n}$. De ce fait, comme pour l'uranium(IV), les quatre espèces sont Pu^{4+} , $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{aq})$ et $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$.

A partir de ces informations, l'analyse chimiométrique a alors permis de déterminer les spectres étalons (figure 46) de ces espèces ainsi que les constantes de formation des complexes dans le milieu étudié.

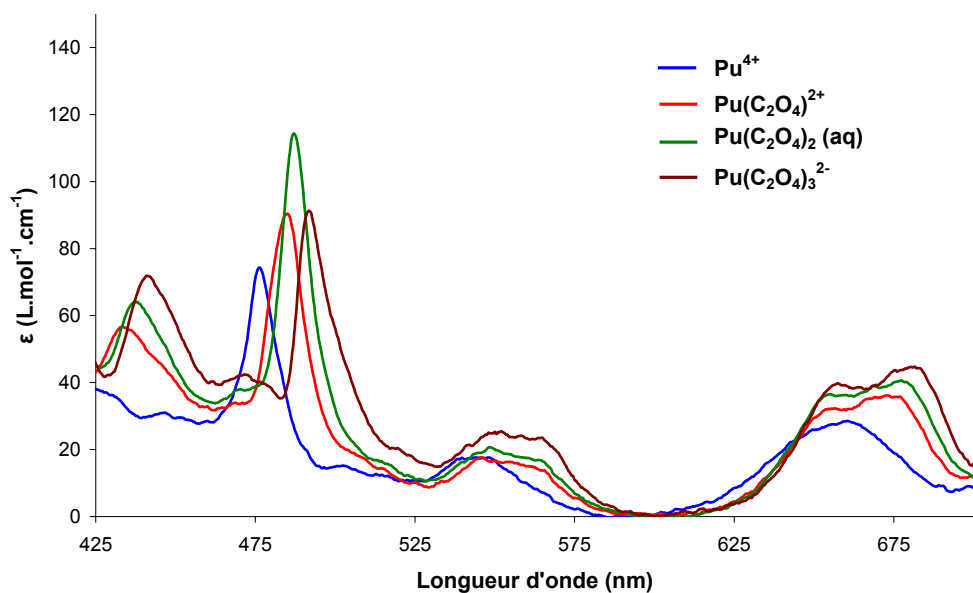


Figure 46 : Spectres étalons des espèces Pu^{4+} , $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{aq})$ et $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

La comparaison des constantes de complexation avec les données de la littérature est relativement délicate. En effet, de nombreux articles n'ont pas été retenus par la revue de l'Agence pour l'Energie Nucléaire [HUM-05]. Toutes les données de solubilité ont été rejetées en raison d'un manque de caractérisation structurale au niveau de la phase solide

étudiée. D'autres, déduites d'expériences d'extraction liquide-liquide, présentent des biais analytiques en raison de probables interactions entre l'extractant et le plutonium(IV).

Toutefois, les travaux de SOREL [SOR-99] peuvent apporter des informations intéressantes. Cet auteur a récemment repris des mesures de solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) de formule $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 20°C en milieu nitrique 1 mol.L⁻¹. Les constantes de complexation ont été déduites par la modélisation des mesures de concentration de plutonium(IV) en solution. Le tableau 13 regroupe les résultats de l'étude chimométrique et ceux des analyses de SOREL. Une bonne corrélation est ainsi mise en évidence entre les constantes déduites par SOREL et celles déterminées par l'analyse chimométrique. Une vérification supplémentaire est menée à partir de mesures de solubilité décrites en annexe 6 confirmant la validité de ces constantes apparentes.

$\log(K^{\text{Pu(IV)}})$ [SOR-99]	$\log(K^{\text{Pu(IV)}})$ (cette étude)
$\text{Pu}^{4+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$	
8,21	$8,4 \pm 0,1$
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{aq})$	
15,54	$15,4 \pm 0,2$
$\text{Pu}^{4+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$	
21,69	$21,1 \pm 0,2$

Tableau 13 : Comparaison des constantes de complexation du plutonium(IV) avec les ions oxalate en milieu nitrique 1 mol.L⁻¹.

III. CONCLUSION

La modélisation de la solubilité de l'oxalate mixte de structure hexagonale de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U(IV)}_{1-x}\text{Nd(III)}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ a nécessité certaines acquisitions expérimentales préalables.

Ainsi, dans la première partie de ce chapitre, les conditions chimiques de l'étude ont été définies. Il est apparu que différentes phases et composés pouvaient précipiter en fonction de ces conditions. Des distorsions orthorhombiques de la phase hexagonale et des phases secondaires telles que $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été mises en évidence conduisant à cibler les conditions suivantes : $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

La deuxième partie de cette étude a permis la mise en place d'une méthode analytique adaptée aux calculs nécessaires à la modélisation de la solubilité de l'oxalate mixte. Devant

les difficultés analytiques (modifications des spectres UV-visible dues à la complexation des cations étudiés avec les ions oxalate) et le manque de données de la littérature, une analyse chimométrique des spectres UV-visible de l'uranium(IV), du plutonium(IV) et de l'uranium(VI) a été réalisée. Les spectres références des différentes espèces susceptibles de se former ont été calculés ainsi que les constantes de complexation associées. Une validation de la méthode analytique a été effectuée afin, d'une part, de vérifier l'exactitude des données recueillies et, d'autre part, de cerner les exigences de l'étude de solubilité de la solution solide (contrôle de la stabilité de la phase solide et des degrés d'oxydation en solution, atteinte de l'équilibre...).

A partir de ces travaux, les spectres UV-visible des prises d'essais provenant de l'étude de la solubilité des solutions solides $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Nd}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{An}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An}(\text{III}) = \text{Pu}$ et Am) pourront être traités de la manière la plus rigoureuse possible en relation avec les objectifs de l'étude.

BIBLIOGRAPHIE

- [BER-09] P. Di Bernardo, P. L. Zamonato, G. Tian, M. Tolazzi, L. Rao “Thermodynamics of the complexation of uranium(VI) with oxalate in aqueous solution at 10-70°C”, *Dalton Trans.*, **23**, 4450-4457, 2009.
- [BOR-01] M. Borkowski, R.C. Moore, M.G. Bronikowski, J. F. Chen, O.S. Pokrovsky, X.Y. Xia, G.R. Choppin “Thermodynamic modeling of actinide complexation with oxalate at high ionic strength”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **248**, 467-471, 2001.
- [CAM-97] B. Cames "Etude de l'oxydation électrochimique directe et indirecte de l'hydrazine en milieu nitrique sur platine", Rapport CEA, **CEA-R-5779**, 1997.
- [CAR-90] J. Rodriguez-Carvajal “FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis”, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p.127, Toulouse, France, 1990.
- [CHA-05] B. Chapelet-Arab “Etude fondamentale des mécanismes réactionnels intervenant lors de la synthèse par co-conversion oxalique de composés oxyde à base d'actinides”, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, 2005.
- [CHU-98] D-Y Chung, E-H Kim, E-H Lee, J-H Yoo “Solubility of rare earth oxalate in oxalic and nitric acid media”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **4(4)**, 277-284, 1998.
- [DOR-58] G.D. Dorough “The solubility of uranium(IV) oxalate”, *Chemistry of Uranium. Collected Papers*, **2**, U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tennessee, 1958.
- [DUV-08] L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham, S. Grandjean “Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network : From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates”, *J. Solid State Chem.*, **181**, 1899-1908, 2008.
- [GRA-05] S. Grandjean, A. Bérès, C. Maillard, J. Rousselle “Procédé de co-précipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides”, *Brevet CEA-AREVA*, **WO 2005/119699**, 2005.
- [GRE-69] I. Grenthe, G. Gärdhammar, E. Rundcrantz “Thermodynamic properties of rare earth complexes 6-Stability constants for oxalate complexes of Ce(III), Eu(III), Tb(III) and Lu(III)”, *Acta Chem. Scan.*, **23(1)**, 93-108, 1969.
- [GRI-60] A.A. Grinberg, G. I. Petrzhak, G.I. Evteev “Instability constants of the complex oxalates of uranium”, *Radiokhimiya*, **2**, 505-506, 1960.
- [GUI-03] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer, M.H. Rand “Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technecium”, *Chemical Thermodynamics Series*, **5**, Elsevier Science B.V., 2003.

[HAV-69] J. Havel “Spectrophotometric study of complex formation of uranyl with oxalic acid”, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 3248-3265, 1969.

[HUM-05] W. Hummel, G. Anderegg, I. Puigdomenech, L. Rao, O. Tochiyama “Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands”, *Chemical Thermodynamics Series*, **9**, Elsevier Science B.V., 2005.

[HUM-07] W. Hummel, I. Puigdomènech, L. Rao, O. Tochiyama “Thermodynamic data of compounds and complexes of U, Np, Pu and Am”, *C.R. Chimie*, **10**, 948-958, 2007.

[JIA-99] Z. Jia, D.W. Margerum “Kinetics and Mechanisms of the oxidation of hydrazinium ion ($N_2H_5^+$) by ICl and IBr ; Determination of the protonation constant of $N_2H_5^{++}$ ”, *Inorg. Chem.*, **38**, 5374-5378, 1999.

[KET-98] R. M. Kettler, D. J. Wesolowski, D.A. Palmer “Dissociation constants of oxalic acid in aqueous sodium chloride and sodium trifluoromethanesulfonate media to 175°C”, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 337-350, 1998.

[KUM-67] V.N. Kumok, V.V. Serebrennikov “Chemistry of the transuranium elements and fission products”, Nauka, Leningrad, 1967.

[LET-08] G. Leturcq, S. Costenoble, S. Grandjean “Uranyl Oxalate Solubility”, Proceedings of ATALANTE 2008 : Nuclear Fuel Cycle for a Sustainable Future, Montpellier, 2008.

[LIP-77] F. Lippmann “The solubility product of complex minerals, mixed crystals and three-layer clay minerals”, *N. Jb. Miner. Abh.*, **130(3)**, 243-263, 1977.

[LIP-80] F. Lippmann “Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems”, *N. Jb. Miner. Abh.*, **139(1)**, 1-25, 1980.

[MAL-91] E.R. Malinowski “Factor Analysis in Chemistry-Second Edition”, John Wiley & Sons, INC, New York, 1991.

[MES-00] C. Mesmin “Nouvelles méthodes de co-conversion par voie aqueuse de l’uranium (IV) et du plutonium (IV) pour préparer des oxydes mixtes (U,Pu)O₂ en vue de la fabrication de combustibles MOX”, *Thèse Université Paris XI Orsay*, 2000.

[NIK-79] N.M. Nikolaeva “The solubility of uranium(IV) oxalate at elevated temperatures”, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, **6**, 64-69, 1979.

[POC-00] P. Pochon, Ph. Moisy, L. Donnet, C. de Brauer, P. Blanc “Investigation of neptunium(VI) complexation by $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ by visible/near infrared spectrophotometry and factor analysis”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3813-3818, 2000.

[SOR-99] C. Sorel “Estimation de la solubilité des oxalates de plutonium et d’uranium dans les conditions des essais C17”, *Note Technique CEA, NT SEMP/99.10*, 1999.

[THO-77] D.C. Thorstenson, L.N. Plummer “Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesia calcites”, *Am. Jour. Science*, **277(11)**, 1203-1223, 1977.

[VAS-00] E. Vasca, E. Caruso, M. Iuliano, C. Manfredi, C. Fontanella, M. Trifuoggi “Studies on metal oxalate complexes. I. Validation of the reversibility of the Hg, Hg₂C₂O₄ (s) electrochemical couple”, *Ann. Chim. (Rome)*, **90**, 181-192, 2000.

[ZAK-60] F.A. Zakharova, A.I. Moskvina “The solubility product of uranium(IV) oxalate and the composition and dissociation constants of oxalate-uranium(IV) complexes in aqueous solution”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5**, 592-595, 1960.

Chapitre III : Détermination et modélisation de la solubilité de la solution solide

A partir des données et méthodes théoriques et expérimentales acquises précédemment, la détermination et la modélisation de la solubilité de la solution solide de structure hexagonale de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Nd}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ (x allant de 0 à 0,5 [CHA-05]) peuvent être initiées. Afin d'atteindre ces deux objectifs, plusieurs étapes doivent être franchies par analogie avec les études menées précédemment. **La première partie de ce chapitre III vise donc à s'intéresser particulièrement aux acquisitions expérimentales des données de solubilité de la solution solide.** Ces mesures sont effectuées pour différentes compositions de la solution solide sur la base des différentes vérifications confirmant l'état du système (stabilité de la structure cristalline, détermination de sa composition...).

D'un point de vue expérimental, les mesures de solubilité sont couramment effectuées de deux manières caractérisant l'atteinte d'un état d'équilibre à partir de deux états de saturation totalement opposés. La première méthode se base sur le dosage des éléments présents dans les eaux mères oxaliques issues de la coprécipitation de l'uranium(IV) et du néodyme(III). La seconde technique repose sur la dissolution des poudres synthétisées, dans le milieu d'étude, en mesurant les différentes concentrations des éléments métalliques.

A partir de ces essais, il est alors envisageable de définir le type de modèle applicable afin de modéliser l'évolution du produit de solubilité total ΣIT en fonction de la composition de la solution solide. Le choix entre le modèle de LIPPMANN ([LIP-77], [LIP-80]) ou de THORSTENSON et PLUMMER [THO-77] est déterminé par le type de mécanisme mis en jeu (dissolution congruente ou non). L'ensemble des valeurs calculées permet alors de caractériser l'idéalité de la solution solide et de vérifier la cohérence du modèle qui s'appuie, à la base, sur les propriétés des pôles purs de la solution solide. **La seconde partie de ce chapitre s'articule donc autour de la modélisation de la solubilité de l'oxalate mixte de structure hexagonale U(IV)-Nd(III).**

Enfin, des mesures de solubilité sur les composés $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Pu}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ peuvent être ciblées pour valider la démarche de recours à un composé simulant peu actif (pour multiplier les données acquises) et étendre le modèle aux composés mixtes d'actinides. Cette extension consiste à comparer le modèle établi à partir des nombreuses mesures sur le système U(IV)-Nd(III), avec les données acquises expérimentalement sur les systèmes U(IV)-Pu(III) et U(IV)-Am(III). **La finalisation de la démarche suivie consiste donc à vérifier que le modèle établi en semi-actif est applicable aux systèmes à base d'uranium(IV) et d'actinide(III) (plutonium ou américium).**

I. ACQUISITIONS EXPERIMENTALES DES DONNEES DE SOLUBILITE

I.1. Mesures par précipitation

I.1.1. Protocole expérimental

La méthode de précipitation utilisée lors de ces essais est présentée dans le chapitre II. D'après les éléments de ce même chapitre, les expériences sont conduites dans les conditions suivantes : $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour une solution solide du type $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Nd}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$, six composés sont synthétisés pour différentes valeurs de x allant de 0,1 à 0,5. Cette gamme couvre l'ensemble du domaine de solution solide. Le tableau 14 reprend les résultats des dosages de la charge (réactif A) et des rapports molaires $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_A$ déduits. Ces rapports correspondent à la valeur de x dans la formule de la solution solide si la proportion des cations trivalents et tétravalents dans la charge est conservée dans la solution solide.

[U(IV)] (mol.L⁻¹)	[Nd(III)] (mol.L⁻¹)	Nd/(U+Nd)_A (% mol/mol)
0,108 ± 0,002	0,0130 ± 0,0002	10,7 ± 0,4
0,095 ± 0,001	0,0246 ± 0,0004	20,5 ± 0,6
0,085 ± 0,001	0,0355 ± 0,0005	29,6 ± 0,8
0,074 ± 0,001	0,0463 ± 0,0007	38,6 ± 1,1
0,065 ± 0,001	0,0553 ± 0,0008	46,0 ± 1,3
0,0605 ± 0,0009	0,0602 ± 0,0009	49,9 ± 1,5

Tableau 14 : Contrôle des rapports de concentration Nd/(U+Nd) dans la charge (réactif A) avant la coprécipitation oxalique.

La pureté de la phase solide est contrôlée par une caractérisation des phases cristallines par diffraction des rayons X. La composition exacte de la solution solide est également déterminée par dissolution totale dans l'acide nitrique 8 mol.L⁻¹, opération qui est suivie d'un traitement par analyse factorielle des spectres UV-visible de la solution de dissolution.

Les eaux mères oxaliques sont également analysées par spectrophotométrie UV-visible. L'analyse factorielle des spectres, effectuée au moyen des spectres étalons évalués dans le chapitre II, permet de déterminer les concentrations des différentes espèces en solution (et notamment des complexes à base d'ions oxalate).

1.1.2. Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des poudres synthétisées sont regroupées sur la figure 47.

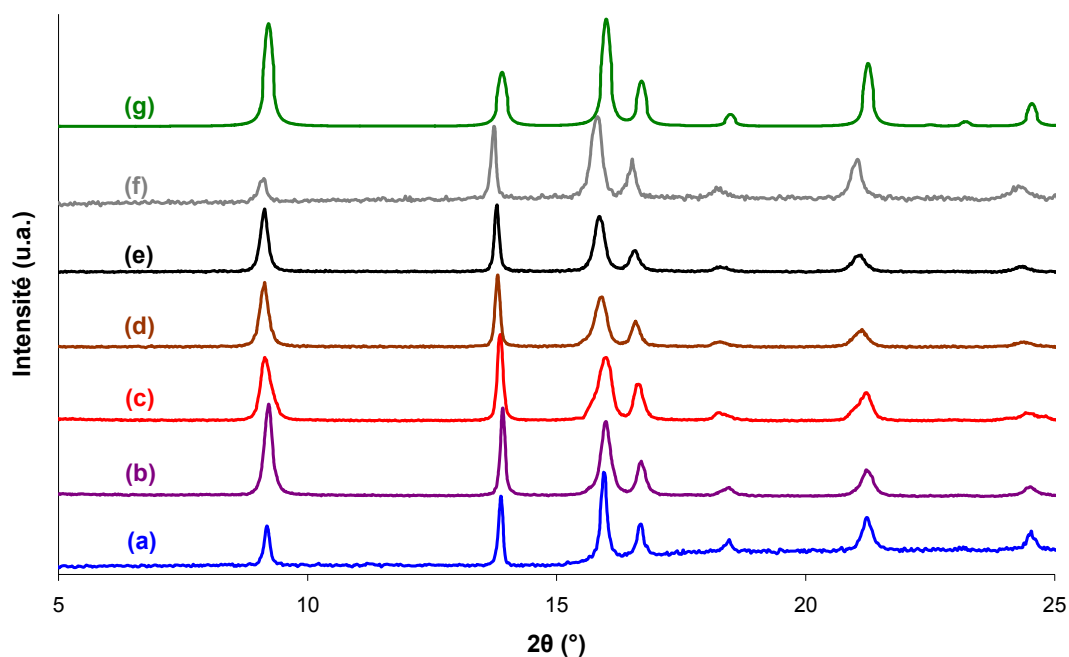


Figure 47 : Contrôle des phases cristallines formées pour différents rapports de concentration $Nd/(U+Nd)_A$ dans la charge : (a) $(10,7 \pm 0,4) \%$; (b) $(20,5 \pm 0,6) \%$; (c) $(29,6 \pm 0,8) \%$; (d) $(38,6 \pm 1,1) \%$; (e) $(46,0 \pm 1,3) \%$; (f) $(49,9 \pm 1,5) \%$; par comparaison avec le diffractogramme théorique de (g) l'oxalate mixte de structure hexagonale.

Pour les six compositions étudiées, les analyses par diffraction des rayons X attestent la formation d'un oxalate mixte de structure hexagonale de formule $(N_2H_5, H_3O)_{1+x}U(IV)_{1-x}Nd(III)_x(C_2O_4)_{2,5}, nH_2O$. Par comparaison avec les données de l'étude préliminaire, ces poudres peuvent être considérées comme monophasées étant donné

l'absence de distorsions orthorhombiques (pas de dédoublement de pics) et de phases secondaires telles que $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$.

1.1.3. Evaluation de la composition de la solution solide

Pour chacun des systèmes étudiés, les poudres synthétisées sont dissoutes dans l'acide nitrique 8 mol.L⁻¹. Les teneurs en uranium(IV) et en néodyme(III) sont déterminées au moyen de la spectrophotométrie UV-visible et données dans le tableau 15. Le rapport $Nd/(U+Nd)_{solide}$ dans la phase solide est ainsi déduit et comparé à celui du réactif A.

[U(IV)] (mmol.L⁻¹)	[Nd(III)] (mmol.L⁻¹)	Nd/(U+Nd)_{solide} (% mol/mol)	Nd/(U+Nd)_A (% mol/mol)
3,32 ± 0,06	0,41 ± 0,02	11,0 ± 0,8	10,7 ± 0,4
3,52 ± 0,06	0,96 ± 0,03	21,4 ± 1,1	20,5 ± 0,6
2,72 ± 0,04	1,17 ± 0,03	30,1 ± 1,3	29,6 ± 0,8
2,50 ± 0,04	1,52 ± 0,03	37,8 ± 1,4	38,6 ± 1,1
2,14 ± 0,03	1,74 ± 0,03	44,8 ± 1,5	46,0 ± 1,3
2,04 ± 0,03	2,02 ± 0,03	49,8 ± 1,5	49,9 ± 1,5

Tableau 15: Détermination du rapport $Nd/(U+Nd)_{solide}$ dans les composés de référence par dissolution dans l'acide nitrique 8 mol.L⁻¹.

Ces résultats illustrent, une nouvelle fois, la conservation de la proportion des métaux constitutifs du mélange lors de la réaction de coprécipitation oxalique dans les conditions d'étude pour le système uranium(IV)-néodyme(III). Pour compléter les données, les teneurs en cations monochargés sont également analysées. Pour cela, les ions hydrazinium sont dosés dans la même solution de dissolution et comparés aux concentrations d'uranium(IV). Ainsi, il est possible de revenir au coefficient stoechiométrique relatif à ce cation ainsi qu'à celui de l'ion oxonium (à partir de l'électroneutralité de la structure cristalline). Le tableau 16 rassemble l'ensemble des résultats obtenus.

Remarque : Etant donné la concentration d'acide nitrique utilisée pour la dissolution totale des oxalates mixtes, la dégradation des ions hydrazinium par l'acide nitreux peut entraîner un biais analytique. Des dosages complémentaires ont permis d'assurer la justesse de la méthode de dosage choisie. Des dissolutions totales ont été effectuées sur le composé $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ne présentant pas d'hydrazine dans sa structure) et des quantités connues

d'hydrazine ont alors été ajoutées dans la solution. Après la dissolution, le dosage du cation monochargé a permis de retrouver les quantités introduites confortant ainsi la justesse de la méthode.

$[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ (mmol.L ⁻¹)	$[\text{U(IV)}]$ (mmol.L ⁻¹)	Formule expérimentale
2,2 ± 0,1	3,32 ± 0,06	$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,59}(\text{H}_3\text{O})_{0,52}\text{U}_{0,89}\text{Nd}_{0,11}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2,6 ± 0,1	3,52 ± 0,06	$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,58}(\text{H}_3\text{O})_{0,63}\text{U}_{0,79}\text{Nd}_{0,21}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2,4 ± 0,1	2,72 ± 0,04	$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,62}(\text{H}_3\text{O})_{0,68}\text{U}_{0,70}\text{Nd}_{0,30}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2,4 ± 0,1	2,50 ± 0,04	$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,60}(\text{H}_3\text{O})_{0,78}\text{U}_{0,62}\text{Nd}_{0,38}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2,2 ± 0,1	2,14 ± 0,03	$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,57}(\text{H}_3\text{O})_{0,88}\text{U}_{0,55}\text{Nd}_{0,45}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2,4 ± 0,1	2,04 ± 0,03	$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,60}(\text{H}_3\text{O})_{0,90}\text{U}_{0,50}\text{Nd}_{0,50}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Tableau 16 : Détermination de la composition des composés de référence par dissolution dans l'acide nitrique 8 mol.L⁻¹.

Une observation majeure peut être effectuée à partir de ces formules établies expérimentalement. En effet, il apparaît que le coefficient stoechiométrique relatif aux cations hydrazinium reste constant à une valeur de l'ordre de 0,6 quel que soit le taux d'incorporation de néodyme(III). **En conséquence, dans les conditions expérimentales étudiées, la compensation de charge due à l'incorporation du néodyme dans la structure hexagonale est assurée par les ions oxonium. Par la suite, la formule de l'oxalate mixte de structure hexagonale utilisée dans le cadre de la modélisation s'écrit $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.**

Remarque : L'analyse bibliographique menée dans le chapitre I a mis l'accent sur l'importance des pôles purs c'est-à-dire $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,9}\text{U}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pour la modélisation de l'équilibre de coprécipitation. En effet, la base de l'établissement d'un modèle de type LIPPMANN relève de la connaissance des produits de solubilité des extrémités des domaines de miscibilité. Néanmoins, si la formation du premier pôle cité ne pose pas de problème dans les conditions requises, la synthèse du composé $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ semble beaucoup moins accessible. Une étude paramétrique, détaillée en annexe 4, a été menée démontrant que l'augmentation de la concentration d'ions hydrazinium et de l'excès oxalique (par rapport aux conditions chimiques de l'étude) favorisent la formation de ce pôle pur. Pour des conditions chimiques

particulières ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante), le pôle pur de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5^+)_{0,6}(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,4}\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ a été stabilisé. **En conséquence, les données relatives à la solubilité du pôle pur dans les conditions de procédé choisies ne peuvent pas être déduites du suivi des concentrations en solution après précipitation dans les conditions favorables à l'obtention du pôle pur.** Seules les mesures de solubilité par dissolution dans le milieu de l'étude permettent d'avoir accès aux données nécessaires à la modélisation de la solubilité dans les conditions d'intérêt.

Dans les conditions chimiques retenues, six composés de référence monophasés ont été copécipités balayant le domaine de solution solide oxalate. La compensation de charge lors de l'incorporation du néodyme dans la structure hexagonale s'avère être assurée par les ions oxonium permettant de préciser la formule générale de la solution solide étudiée : $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$.

I.1.4. Mesures de solubilité

Les spectres UV-visible des eaux mères oxaliques sont représentés sur la figure 48.

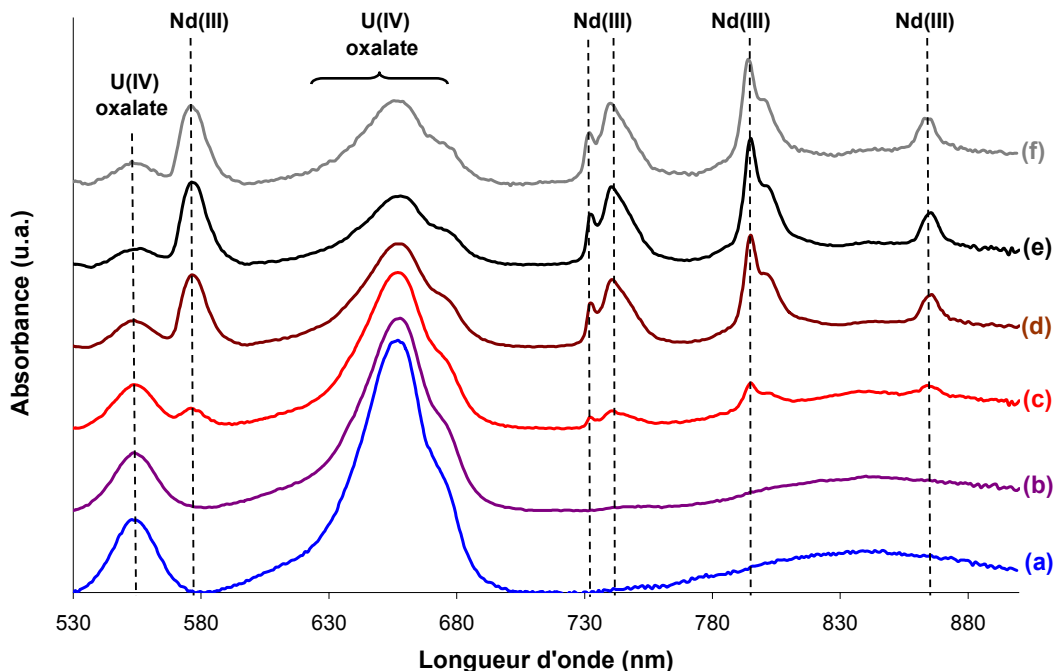


Figure 48 : Spectres UV-visible des eaux mères oxaliques obtenus suite à la précipitation de $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour : (a) $x = 0,11$; (b) $x = 0,21$; (c) $x = 0,30$; (d) $x = 0,38$; (e) $x = 0,45$; (f) $x = 0,50$ ($l = 50\text{mm}$).

Les modifications spectrales des pics relatifs à l'uranium(IV) (complexé par les ions oxalate) ainsi que les variations d'intensité des signaux dépendent du taux d'incorporation du néodyme(III). Afin de quantifier ces variations, ces spectres sont traités par analyse factorielle. Une illustration en est donnée sur la figure 49 pour $x = 0,38$.

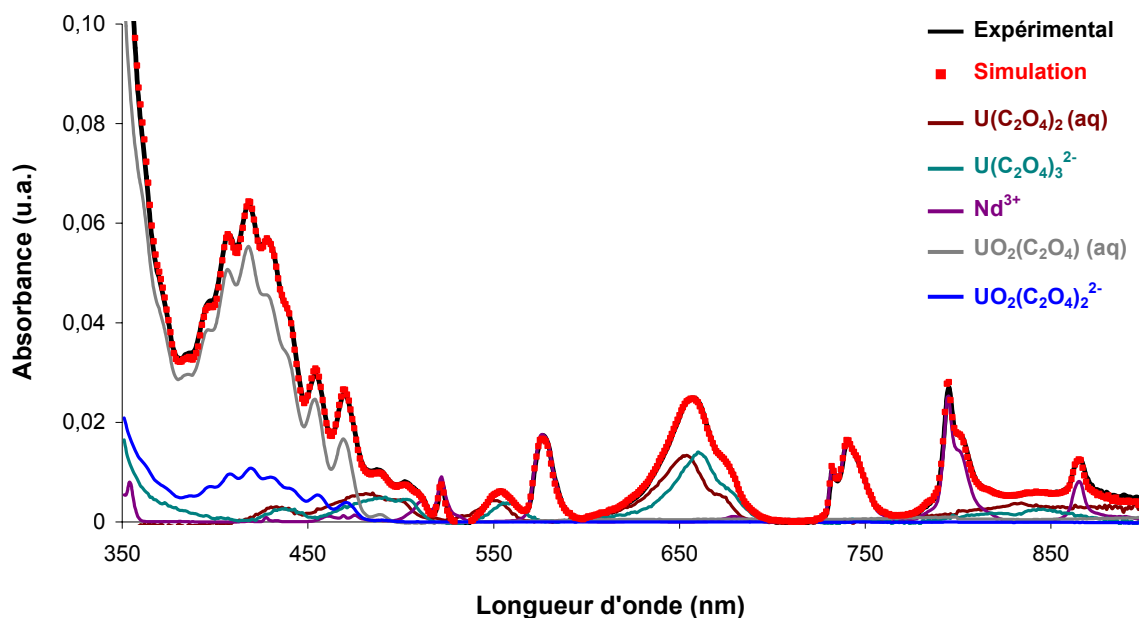


Figure 49 : Analyse factorielle du spectre UV-visible des eaux mères oxaliques suite à la précipitation de $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,78}U_{0,62}Nd_{0,38}(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 50\text{mm}$).

La simulation des spectres UV-visible est effectuée à partir des contributions des cinq espèces suivantes : Nd^{3+} , $U(C_2O_4)_2(aq)$, $U(C_2O_4)_3^{2-}$, $UO_2(C_2O_4)(aq)$ et $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$. L'analyse factorielle de ces spectres permet d'évaluer les concentrations des différentes espèces. Les concentrations totales d'uranium(IV) $[U(IV)]_{tot}$ et de néodyme(III) $[Nd(III)]_{tot}$ (c'est-à-dire les concentrations de chacun de ces éléments à leur degré d'oxydation respectif sous toutes leurs formes chimiques en solution) obtenues sont regroupées dans le tableau 17 et représentées sur la figure 50.

Nd/(U+Nd) _{solide} (% mol/mol)	[U(IV)] _{tot} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	[Nd(III)] _{tot} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
11,0 ± 0,8	198 ± 8	8 ± 1
21,4 ± 1,1	175 ± 8	27 ± 3
30,1 ± 1,3	121 ± 7	129 ± 6
37,8 ± 1,4	80 ± 6	513 ± 15
44,8 ± 1,5	65 ± 5	570 ± 15
49,8 ± 1,5	69 ± 5	581 ± 15

Tableau 17 : Mesures des concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III) en fonction du taux d'incorporation de néodyme(III) dans la solution solide suite à la synthèse de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

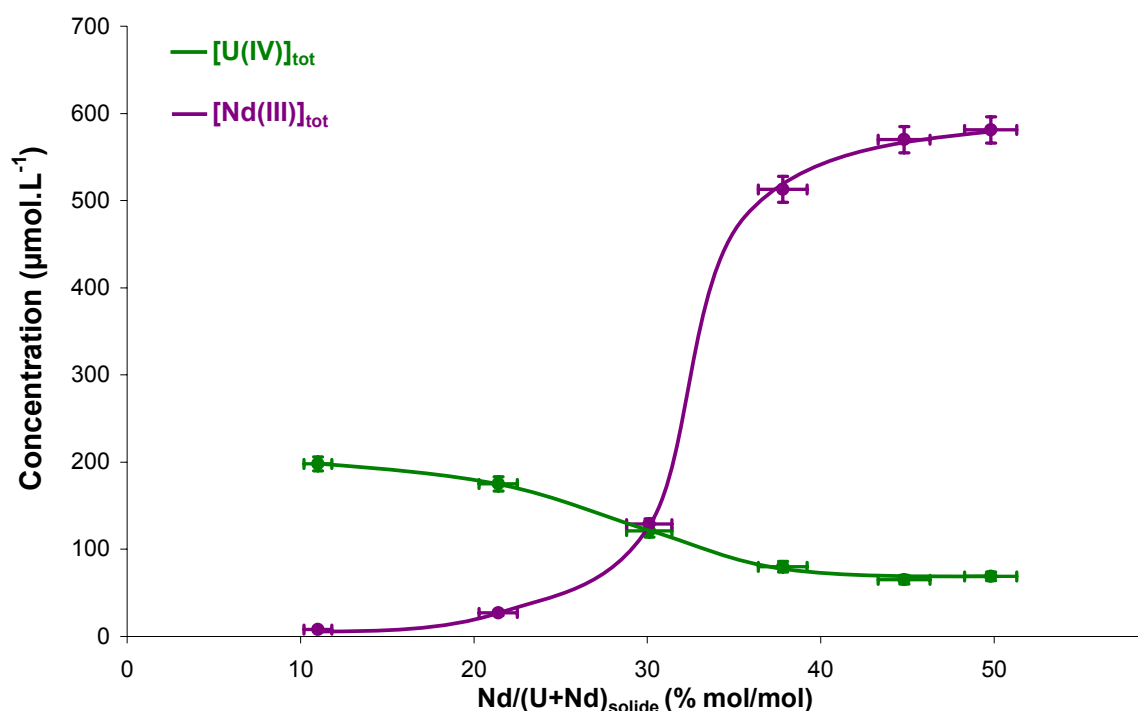


Figure 50 : Variations des concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III) en fonction du taux d'incorporation de néodyme(III) dans la solution solide suite à la synthèse de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Cette illustration met en évidence **le comportement original de l'oxalate mixte $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ de structure hexagonale en solution**. En effet, les évolutions des concentrations d'uranium(IV) et de néodyme(III) en fonction du taux d'incorporation du néodyme dans la solution solide présentent des caractéristiques différentes. Pour de faibles taux d'incorporation de néodyme dans la solution solide ($Nd/(U+Nd)_{solide} < 20\%$), la concentration de cet élément en solution reste faible. Dès que la teneur atteint une valeur de l'ordre de 30 %, **un saut de concentration du cation trivalent** peut être observé jusqu'à un palier aux alentours de $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Parallèlement, la concentration d'uranium(IV) diminue progressivement suivant un saut d'amplitude plus faible, le palier étant également établi aux alentours de 45 % et 50 %.

D'un point de vue structural, ce comportement peut s'expliquer par l'incorporation d'un cation trivalent dans un site cristallographique dédié au départ à un cation tétravalent. Plus le pourcentage molaire $Nd/(U+Nd)_{solide}$ s'approche de la limite de miscibilité de 50 %, plus le néodyme(III) est instable dans cette structure donnant ainsi un caractère non linéaire à l'évolution de sa concentration dans les eaux mères oxaliques.

Nota Bene : Etant donné qu'au-delà de cette teneur, $Nd_2(C_2O_4)_3,10H_2O$ précipite avec le pôle pur $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,9}U_{0,5}Nd_{0,5}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$, le palier doit correspondre à la limite de solubilité, dans ces conditions, de l'oxalate de néodyme(III). Aux alentours de 40-50 %, la sursaturation vis-à-vis de la précipitation de l'oxalate de néodyme ne doit donc pas être suffisante pour que ce composé précipite dans les conditions de temps imparties pour l'étude.

Ces dosages permettent de dégager des indications sur la congruence ou non de l'interaction solution solide-phase aqueuse. En effet, cette caractéristique permet de déterminer le type de développement théorique à utiliser pour effectuer la modélisation. Si le système est congruent, le modèle de THORSTENSTON et PLUMMER [THO-77] s'applique sinon c'est le modèle de LIPPMANN ([LIP-77], [LIP-80]) qui est plus adapté.

La figure 51 illustre la variation du rapport molaire $Nd/(U+Nd)_{EMO}$ dans les eaux mères oxaliques (rapport relatif aux concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III)) en fonction du rapport $Nd/(U+Nd)_{solide}$ mesuré dans la solution solide. Lorsque la courbe obtenue est une droite dont le coefficient directeur est égal à 1, l'interaction peut alors être considérée comme congruente.

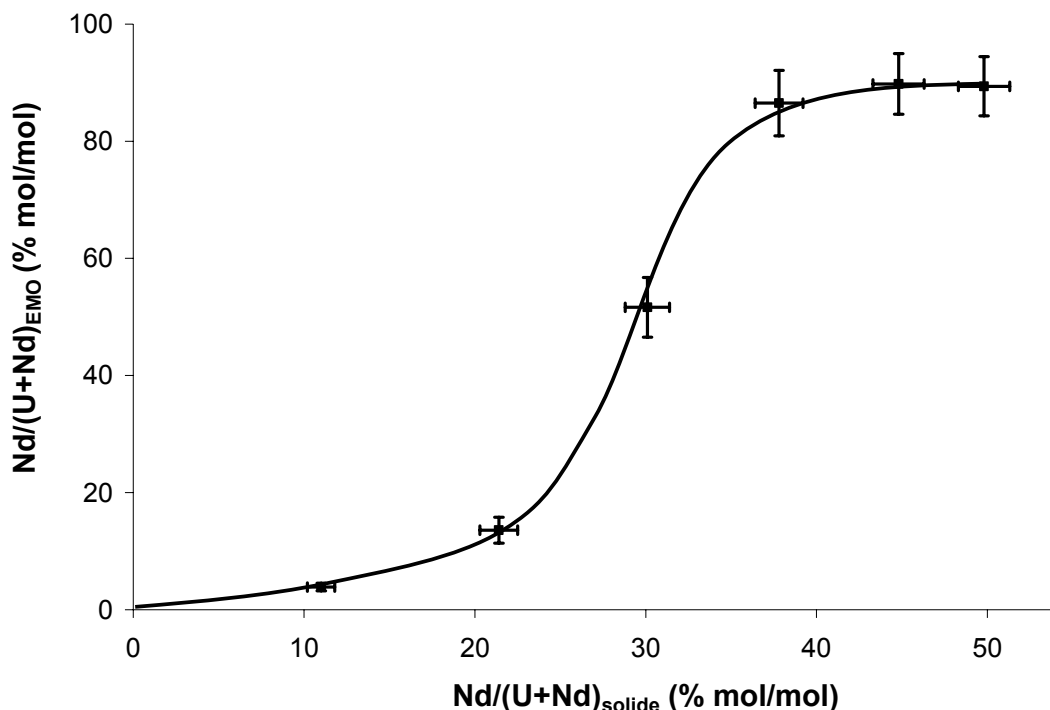


Figure 51 : Evolution du rapport des concentrations $Nd/(U+Nd)_{EMO}$ dans les eaux mères oxaliques en fonction du rapport $Nd/(U+Nd)_{solide}$ dans la solution solide suite à la coprécipitation oxalique du système $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Ce graphique montre que l'interaction entre les eaux mères oxaliques et la solution solide n'est pas congruente. En l'occurrence, pour un taux d'incorporation de néodyme(III) supérieur à 30 %, la proportion du cation trivalent dans les eaux mères oxaliques croît de manière importante jusqu'à être prépondérante près de la limite de miscibilité à 50 %. Au-delà, le plateau mis en évidence précédemment marque la limite de miscibilité du néodyme(III) dans la structure cristalline.

Si ces tendances se confirment par les expériences de dissolution, il apparaît alors que le modèle de THORSTENSON et PLUMMER n'est pas applicable dans le cas de la coprécipitation oxalique du système uranium(IV)-néodyme(III). Le recours à la théorie de LIPPMANN paraît alors incontournable.

Les dosages effectués sur les eaux mères oxaliques suite à la coprécipitation de la solution solide de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ relèvent un caractère original concernant des concentrations de néodyme(III) en solution. Pour des taux d'incorporation de cation trivalent supérieurs à 30 %, la concentration de cet élément en solution croît de manière significative jusqu'à atteindre un palier près de la limite de miscibilité à 50 %. De ce fait, l'interaction entre la solution solide et les eaux mères oxaliques n'est pas congruente, impliquant le recours au modèle de LIPPMANN.

I.2. Mesures par dissolution

I.2.1. Protocole expérimental

Les mesures de solubilité par dissolution sont réalisées pour quatre compositions différentes. Trois d'entre elles correspondent aux solutions solides synthétisées auparavant avec des valeurs de x égales à 0,30, 0,38 et 0,45 (entourant le saut de concentration du cation trivalent). Le pôle pur de la solution solide sans néodyme, de formule $(N_2H_5)_{0,60}(H_3O)_{0,40}U(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ est également étudié afin d'acquérir les données nécessaires à la modélisation précise de la solubilité de la solution solide.

Les dissolutions sont réalisées dans un système fermé. A partir de la mise en contact de la poudre avec la solution dans les conditions chimiques requises ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$), des analyses séquentielles sont effectuées pour contrôler l'évolution du système.

Plusieurs prises d'essais sont prélevées en fonction du temps de contact entre l'oxalate mixte et le milieu de dissolution. Après filtration et lavage, la structure de la solution solide est contrôlée par diffraction des rayons X. La phase cristalline en équilibre avec la solution est régulièrement examinée (suivant les remarques de l'Agence pour l'Energie Atomique pour ce type d'étude) afin de s'assurer des caractéristiques des équilibres réellement mis en jeu. De plus, la composition de la phase solide est étudiée, en fin d'expérience, par dissolution totale de l'oxalate mixte en milieu nitrique 8 mol.L^{-1} . La stoechiométrie du composé à l'équilibre est ainsi vérifiée par rapport à la teneur en ions hydrazinium, en uranium(IV) et en néodyme(III).

Parallèlement aux analyses sur la phase solide, les filtrats sont étudiés par spectrophotométrie UV-visible afin de rendre compte de l'évolution des concentrations en solution. Si la stabilité du système est établie, les concentrations à l'équilibre sont alors accessibles permettant leur comparaison avec les mesures évaluées par précipitation.

1.2.2. Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X

Un exemple du suivi de la structure cristalline est illustré sur la figure 52. Il correspond aux diffractogrammes du pôle pur sans cation trivalent $(N_2H_5)_{0,60}(H_3O)_{0,40}U(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ pour différents temps de contact avec le milieu de dissolution (ce composé est certainement le plus instable en raison de ces conditions particulières de synthèse).

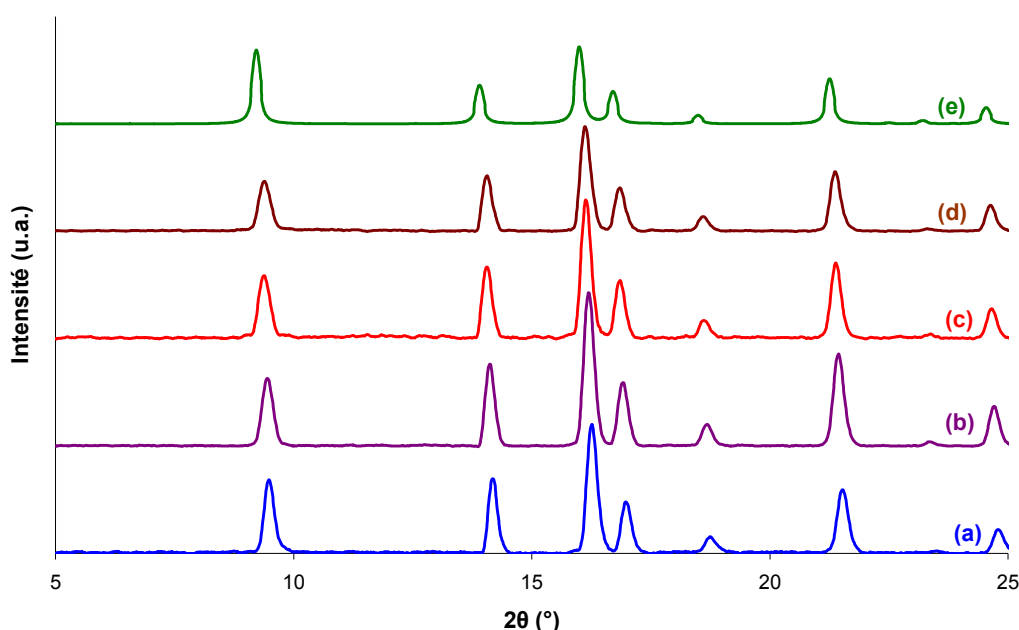


Figure 52 : Contrôle de la stabilité de la phase cristalline $(N_2H_5)_{0,60}(H_3O)_{0,40}U(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ en fonction du temps de contact avec le milieu de dissolution ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) 1 minute ; (b) 5 minutes ; (c) 30 minutes ; (d) 60 minutes par comparaison avec le diffractogramme théorique de (g) l'oxalate mixte de structure hexagonale.

Ce graphique illustre donc la stabilité de la phase solide jusqu'à des temps de contact de l'ordre de 50-60 minutes. Aucune phase secondaire ni aucune distorsion orthorhombique, deux phénomènes parasites observés précédemment, ne sont mises en évidence sur les diagrammes de diffraction des rayons X.

Remarque : Pour des temps de contact plus longs (de l'ordre de deux jours), des transitions de phase de l'oxalate mixte sont parfois notées. Ainsi, des distorsions orthorhombiques, caractérisées par un dédoublement de certains pics sur les diffractogrammes, illustrent un changement structural, d'ampleur relativement limitée, au niveau de la phase solide (figure 53).

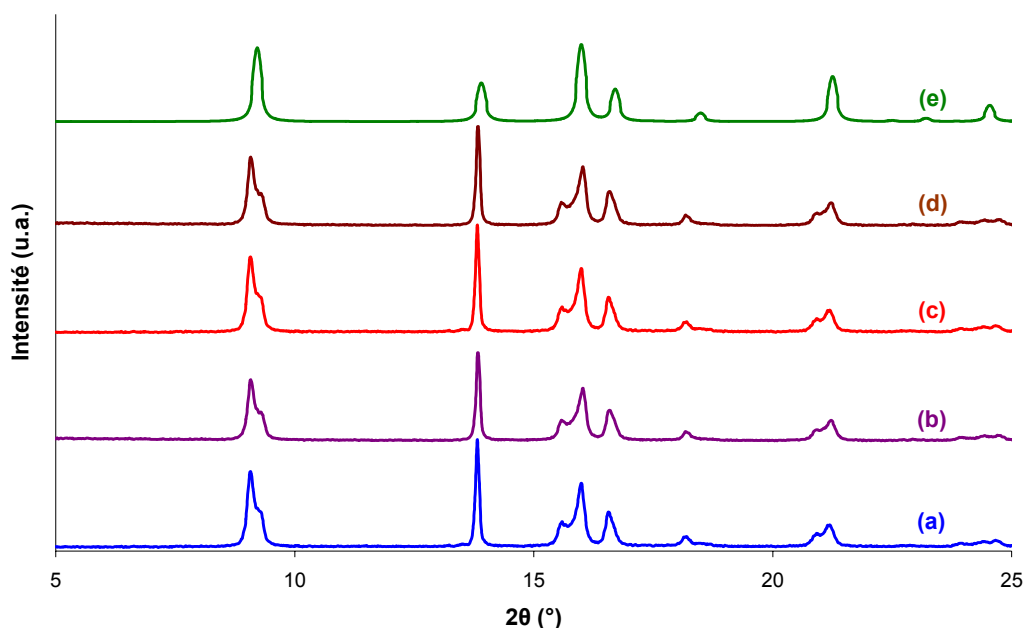


Figure 53 : Contrôle de la stabilité des phases cristallines de formule $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ pour un temps de contact de deux jours ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) (a) $x = 0$; (b) $x = 0,30$; (c) $x = 0,38$; (d) $x = 0,45$ par comparaison avec le diffractogramme théorique de (e) l'oxalate mixte de structure hexagonale.

I.2.3. Evaluation de la composition de la solution solide

Parallèlement aux vérifications de la structure cristalline du coprécipité, la composition de la solution solide est donc également contrôlée. Comme pour les mesures par précipitation, la dissolution totale des oxalates mixtes en milieu HNO_3 8 mol.L^{-1} est effectuée en fin d'essai. Le tableau 18 compare les rapports $Nd/(U+Nd)_{solide}$ caractérisés avant l'expérience et les rapports $Nd/(U+Nd)_{dissol}$ déterminés après 50 minutes de temps de contact avec le milieu d'étude.

$\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_{\text{solide}}$ (% mol/mol)	$\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_{\text{disso}}$ (% mol/mol)
0	0
$30,1 \pm 1,3$	$30,3 \pm 1,3$
$37,8 \pm 1,4$	$37,0 \pm 1,4$
$44,8 \pm 1,5$	$44,5 \pm 1,5$

Tableau 18 : Comparaison des rapports $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})$ dans la solution solide avant et après les mesures de solubilité par dissolution (temps de contact de 50 minutes, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Ces résultats illustrent une conservation des proportions en cations trivalents et tétravalents dans la solution solide lors des mesures de solubilité par dissolution.

Cette comparaison est étendue à l'étude de la composition en cations monochargés compensateurs de charge au niveau de la solution solide. Le tableau 19 confronte les rapports $(\text{N}_2\text{H}_5/\text{U})_{\text{solide}}$ estimés dans la solution solide initiale à ceux $(\text{N}_2\text{H}_5/\text{U})_{\text{disso}}$ calculés après 50 minutes de temps de contact avec le milieu d'étude.

$\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_{\text{solide}}$ (% mol/mol)	$(\text{N}_2\text{H}_5/\text{U})_{\text{solide}}$ (% mol/mol)	$(\text{N}_2\text{H}_5/\text{U})_{\text{disso}}$ (% mol/mol)
0	$0,61 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,04$
$30,1 \pm 1,3$	$0,88 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,04$
$37,8 \pm 1,4$	$0,96 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,04$
$44,8 \pm 1,5$	$1,03 \pm 0,04$	$1,07 \pm 0,04$

Tableau 19 : Comparaison des rapports $(\text{N}_2\text{H}_5/\text{U})$ dans la solution solide avant et après les mesures de solubilité par dissolution (temps de contact de 50 minutes, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

De la même façon, ce tableau confirme la stabilité de la composition en cations monochargés au sein de la solution solide. Ainsi, aucun échange décelable entre les ions hydrazinium et oxonium présents au sein des canaux de la structure et ceux du milieu d'étude ne semble se produire.

Pour des temps de contact de l'ordre de 50-60 minutes entre la solution solide de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ et le milieu d'étude ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante), la composition ainsi que la structure cristalline de l'oxalate mixte sont globalement conservées.

1.2.4. Mesures de solubilité

Les spectres UV-visible des solutions de dissolution sont enregistrés au fur et à mesure de l'expérience. Ces derniers sont alors traités par analyse factorielle afin d'évaluer l'évolution des concentrations des espèces en solution. Un exemple de ce type de traitement est représenté sur la figure 54.

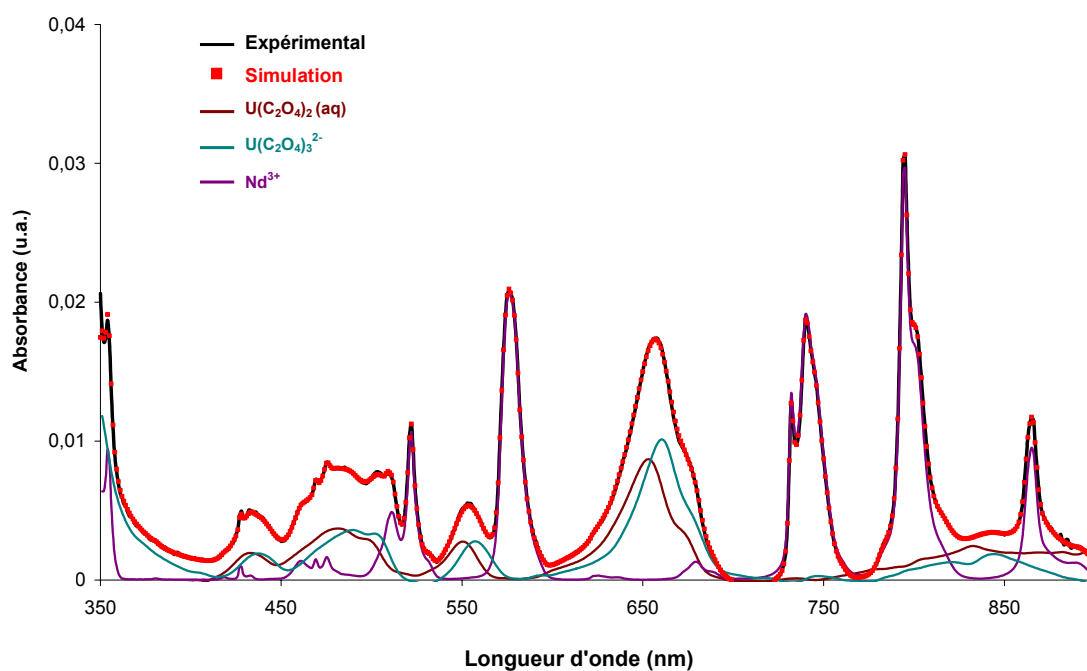


Figure 54 : Exemple d'analyse factorielle de spectre UV-visible d'une solution de dissolution ($x = 0,45$) après un temps de contact avec le milieu d'étude de 50 minutes ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 50\text{mm}$).

Dans le cas de ces mesures de solubilité par dissolution, seules trois contributions sont nécessaires afin de reproduire convenablement le spectre expérimental : Nd^{3+} , $U(C_2O_4)_2(aq)$ et $U(C_2O_4)_3^{2-}$. L'absence de complexes d'uranium(VI) avec les ions oxalate dans les solutions de dissolution simplifie ainsi le traitement par analyse factorielle.

Le suivi des concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III) est ainsi effectué pour chacune des compositions. Les résultats provenant des analyses factorielles des différents spectres sont illustrés sur les figures 55 et 56.

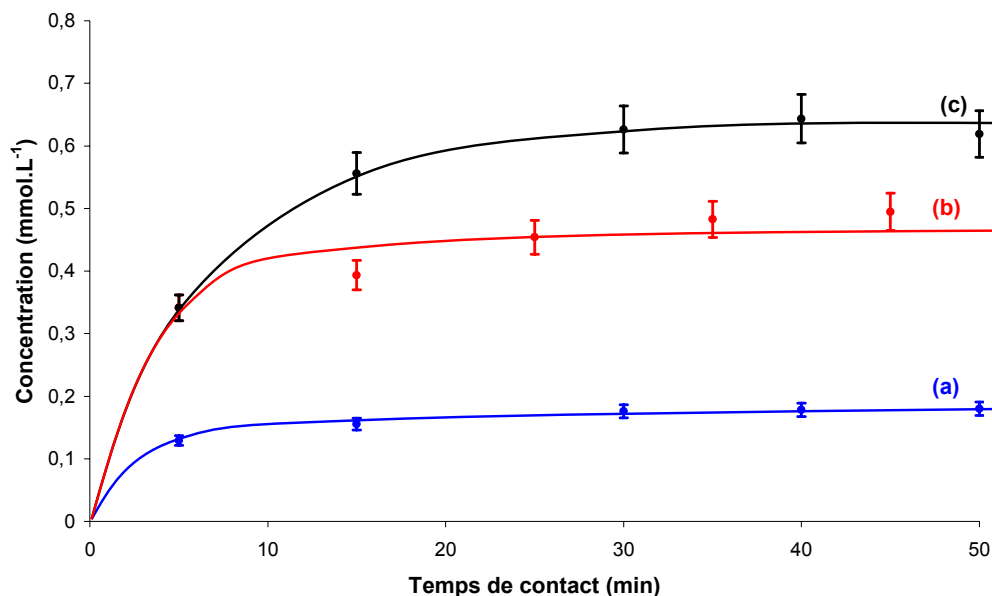


Figure 55 : Suivi de la concentration de néodyme(III) en solution lors de la dissolution des oxalates mixtes de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) :
 (a) $x = 0,30$; (b) $x = 0,38$; (c) $x = 0,45$.

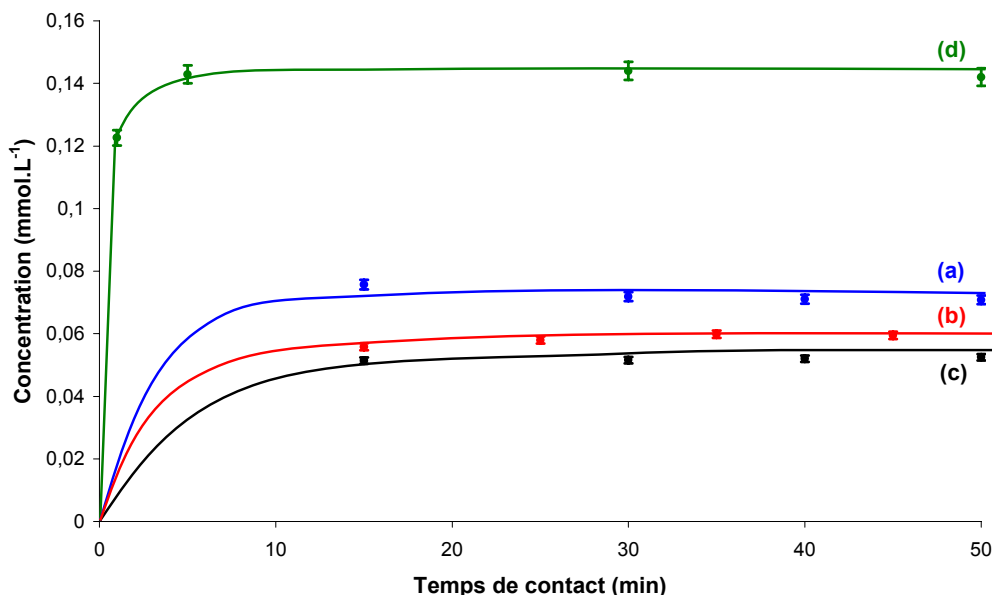


Figure 56 : Suivi de la concentration d'uranium(IV) en solution lors de la dissolution des oxalates mixtes de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) :
 (a) $x = 0,30$; (b) $x = 0,38$; (c) $x = 0,45$; (d) $x = 0$.

De manière semblable aux mesures de solubilité effectuées lors de la dissolution des oxalates d'uranium(IV) $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (voir chapitre II), **la stabilisation des concentrations d'uranium et de néodyme en solution est observée très rapidement** (aux alentours de 5 minutes). Les valeurs de concentration sont retenues pour des temps de contact de l'ordre de 50 minutes, permettant ainsi de caractériser clairement l'état d'équilibre, de réduire l'influence de la réaction éventuelle d'oxydation de l'uranium(IV) dans le temps et de limiter les risques de transition de phase.

Les valeurs obtenues pour les différentes expériences de dissolution sont comparées aux résultats exposés précédemment pour le dosage des eaux mères oxaliques suite à la coprécipitation des composés de formule générale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5} \cdot nH_2O$ (figure 57).

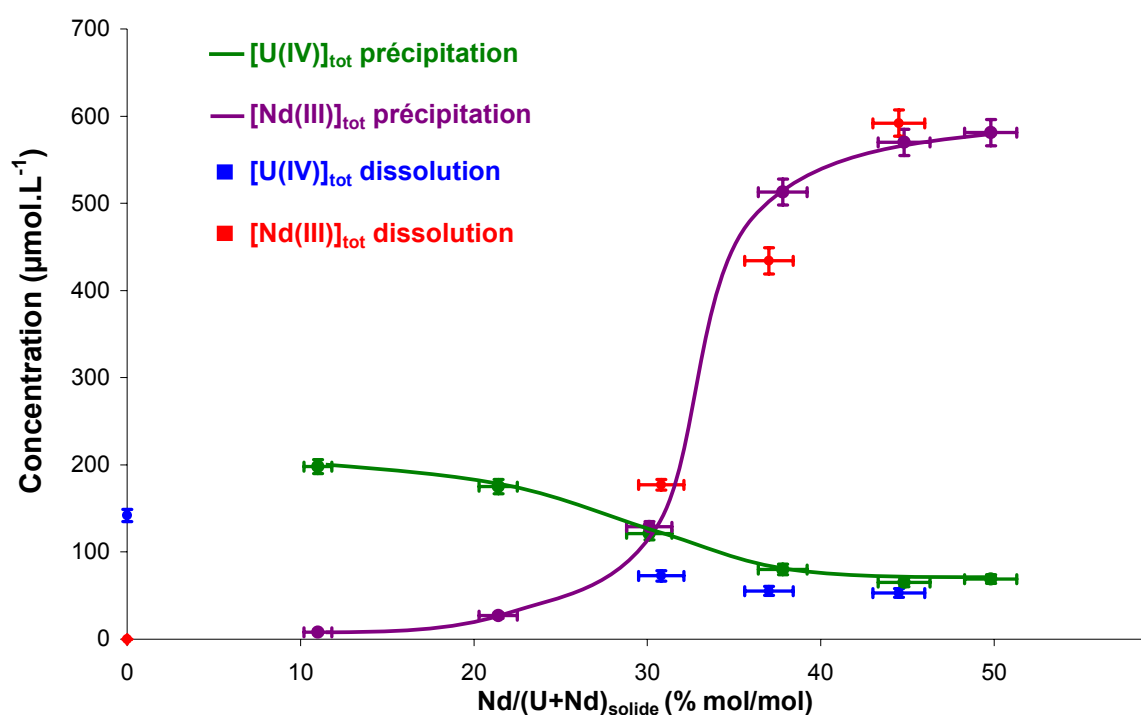


Figure 57 : Comparaison des concentrations totales d'uranium(IV) et de néodyme(III) en solution en fonction du taux d'incorporation de néodyme(III) dans la solution solide et de la méthode d'acquisition de la solubilité de l'oxalate mixte hexagonal ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

La comparaison faite sur cette figure permet de dégager différentes remarques. Tout d'abord, les concentrations mesurées de néodyme(III) sont, aux incertitudes près, du même ordre de grandeur quelle que soit la méthode d'acquisition des données (précipitation ou dissolution). **Le saut de concentration du cation trivalent est observable dans ces conditions.** En revanche, les concentrations d'uranium(IV) mesurées par dissolution sont

systématiquement inférieures aux mesures effectuées suite à la précipitation de l'oxalate mixte. Cet écart peut probablement s'expliquer par des équilibres qui diffèrent très légèrement entre les deux méthodes. Ce biais peut, en effet, provenir de la présence résiduelle d'uranium(VI) dans les eaux mères oxaliques (une faible quantité d'uranium(VI) est systématiquement présente dans le réactif A). L'uranium(VI), par ses réactions de complexation avec les ions oxalate, ne permet donc pas de caractériser strictement les mêmes équilibres lors des dosages par précipitation et par dissolution. Cette hypothèse se confirme, par ailleurs, en constatant que l'évolution des concentrations de néodyme(III) (pour lesquelles les réactions de complexation avec les ions $C_2O_4^{2-}$ sont négligeables) suit la tendance mise en évidence pour les dosages des eaux mères oxaliques.

Ces différents dosages confirment que la dissolution n'est pas congruente. Ceci justifie que le recours au modèle de THORSTENSON et PLUMMER n'est pas envisageable pour la modélisation de la solubilité de la solution solide. Dans la suite de l'étude, nous allons donc avoir recours au modèle de LIPPMANN.

Suite aux dosages (et aux différentes caractérisations pour vérifier la stabilité du système) effectués lors de l'étude de solubilité de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ dans le milieu de l'étude ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante), un comportement singulier de la solution solide a été observé. Ainsi, un saut de concentration du cation trivalent a été constaté dès que le taux d'incorporation de ce dernier atteint 30 %. L'interaction entre la phase aqueuse et l'oxalate mixte n'est pas congruente orientant ainsi le choix du modèle vers la théorie de LIPPMANN.

II. EVALUATION ET MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE L'OXALATE MIXTE HEXAGONAL

Les mesures précédentes ont permis de démontrer que la dissolution de l'oxalate mixte de structure hexagonale dont la formule s'écrit $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ n'est pas congruente. Ce comportement singulier ainsi que l'atteinte d'un état d'équilibre orientent le traitement des données selon le modèle de LIPPMANN ([LIP-77], [LIP-80]). Le recours à une telle théorie, qui a été développée dans le chapitre I, exige le **calcul du produit de solubilité total**. Dans un premier temps, il convient donc d'établir son expression pour le

système considéré et, à l'aide des données précédentes et de la spéciation obtenue par le dosage par spectrophotométrie UV-visible, de le calculer.

Ces données permettent alors de donner **une représentation du produit de solubilité total en fonction de la composition de la solution solide**. La modélisation autour de cette représentation, appelée « **diagramme de LIPPMANN** », permet de caractériser l'idéalité de la solution solide et de modéliser le système. L'objectif est de comparer cette représentation au modèle établi au moyen des données de solubilité des pôles purs $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,9}\text{U}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ de la solution solide.

II.1. Etablissement des formules de base

Le produit de solubilité total défini par LIPPMANN s'écrit comme une somme des produits d'activité des pôles purs de la solution solide. Ceux-ci s'écrivent :

$$K_U \cdot (1 - \chi_{\text{Nd,solide}}) \cdot \gamma(U) = [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,4} \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \quad \text{(III-1)}$$

$$K_{\text{UNd}} \cdot \chi_{\text{Nd,solide}} \cdot \gamma(\text{UNd}) = [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,9} \cdot [\text{U}^{4+}]^{0,5} \cdot [\text{Nd}^{3+}]^{0,5} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \quad \text{(III-2)}$$

La force ionique restant, en première approximation, constante tout au long de cette étude, les activités des ions en solution peuvent être assimilées aux concentrations. Les termes U et UNd font respectivement référence aux variables des pôles purs $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,9}\text{U}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$. K et γ représentent respectivement les produits de solubilité et les coefficients d'activité de ces pôles purs. $\chi_{\text{Nd,solide}}$ correspond à la fraction molaire du néodyme(III) dans la solution solide.

Le produit de solubilité total $\Sigma\Pi$ peut alors être établi. Suivant les hypothèses de départ, cette grandeur est une **constante d'équilibre apparente** définie pour le milieu de l'étude. Il vient donc :

$$\Sigma\Pi = [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,4} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \cdot ([\text{U}^{4+}] + \sqrt{[\text{U}^{4+}] \cdot [\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}) \quad \text{(III-3)}$$

Cette expression est originale par rapport à la démonstration théorique effectuée dans le chapitre I. En effet, le domaine de solution solide est défini uniquement pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,5 ; le terme relatif à la concentration d'uranium(IV) se retrouve donc dans les deux expressions des produits de solubilité des pôles purs. De plus, étant donné que l'incorporation du néodyme(III) dans la structure cristalline entraîne une compensation de charge par la présence d'ions oxonium en quantité plus importante dans les

canaux de la structure, la concentration de cette espèce intervient aussi de manière prépondérante dans l'expression définissant ΣII .

De ce fait, **les expressions de la fraction molaire dans la solution solide et de la fraction d'activité aqueuse en solution doivent être modifiées par rapport au modèle classique théorique**. Cette opération est effectuée dans le but de revenir à l'établissement d'un diagramme de LIPPMANN sur une échelle des abscisses comprise entre 0 et 1.

Ce problème a déjà été traité par GLYNN [GLY-91] dans le cas de la modélisation du produit de solubilité total pour les calcites magnésiennes du groupe Ia. L'auteur s'est plus particulièrement attaché à décrire le comportement en solution de la solution solide définie par les pôles purs CaCO_3 et $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$.

Afin de se placer à des échelles compatibles avec les diagrammes de LIPPMANN, GLYNN a introduit de nouvelles variables pour caractériser le système. En supposant, dans un premier temps, des conditions de miscibilité totale du magnésium dans la structure de la calcite (c'est-à-dire pour un domaine de solution solide compris entre $x = 0$ et $x = 1$), la fraction molaire dans la solution solide $\chi_{\text{Mg},\text{solide}}$ et la fraction d'activité aqueuse $\chi_{\text{Mg},\text{aq}}$ sont représentées par les équations suivantes :

$$\chi_{\text{Mg},\text{solide}} = \left(\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]} \right)_{\text{solide}} \quad \text{(III-4)}$$

$$\chi_{\text{Mg},\text{aq}} = \left(\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]} \right)_{\text{aq}}$$

Etant donné que le domaine de solution solide pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ n'est compris que pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,5, deux nouvelles fonctions $\chi'_{\text{Mg},\text{solide}}$ et $\chi'_{\text{Mg},\text{aq}}$ sont caractérisées par les égalités suivantes :

$$\chi'_{\text{Mg},\text{solide}} = 2 \cdot \left(\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]} \right)_{\text{solide}} = 2 \cdot \chi_{\text{Mg},\text{solide}} \quad \text{(III-5)}$$

$$\chi'_{\text{Mg},\text{aq}} = \frac{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}]}}{[\text{Ca}^{2+}] + \sqrt{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}]}} = \frac{\sqrt{\chi_{\text{Mg},\text{aq}}}}{\sqrt{1 - \chi_{\text{Mg},\text{aq}}} + \sqrt{\chi_{\text{Mg},\text{aq}}}}$$

Ce changement de variable permet à GLYNN d'obtenir un système d'équation pour lequel les échelles en abscisse correspondent à des données relatives au diagramme tel que l'a défini LIPPMANN.

Par application directe de ces formules, la fraction molaire dans la solution solide $\chi'_{\text{Nd},\text{solide}}$ ainsi que la fraction d'activité aqueuse $\chi'_{\text{Nd},\text{aq}}$ se notent maintenant :

$$\chi'_{Nd,solide} = 2 \cdot \chi_{Nd,solide}$$

$$\chi'_{Nd,aq} = \frac{\sqrt{[Nd^{3+}] \cdot [U^{4+}] \cdot [H_3O^+]}}{[U^{4+}] + \sqrt{[Nd^{3+}] \cdot [U^{4+}] \cdot [H_3O^+]}} \quad (III-6)$$

L'équation du **solidus** devient alors :

$$\Sigma\Pi_{\acute{e}q} = [N_2H_5^+]^{0,6} \cdot [H_3O^+]^{0,4} \cdot [C_2O_4^{2-}]^{2,5} \cdot ([U^{4+}] + \sqrt{[U^{4+}] \cdot [Nd^{3+}] \cdot [H_3O^+]})$$

$$= K_U \cdot (1 - \chi'_{Nd,solide}) \cdot \gamma(U) + K_{UNd} \cdot \chi'_{Nd,solide} \cdot \gamma(UNd) \quad (III-7)$$

L'écriture du solutus s'effectue à partir des produits d'activité des pôles purs (équation III-1 et III-2). Il apparaît ainsi que :

$$\chi'_{Nd,solide} = \frac{(\chi'_{Nd,aq}) \cdot \Sigma\Pi_{\acute{e}q}}{K_{UNd} \cdot \gamma(UNd)} \text{ et } 1 - \chi'_{Nd,solide} = \frac{(1 - \chi'_{Nd,aq}) \cdot \Sigma\Pi_{\acute{e}q}}{K_U \cdot \gamma(U)} \quad (III-8)$$

La somme de ces deux systèmes donne :

$$1 = \Sigma\Pi_{\acute{e}q} \cdot \left(\frac{\chi'_{Nd,aq}}{K_{UNd} \cdot \gamma(UNd)} + \frac{1 - \chi'_{Nd,aq}}{K_U \cdot \gamma(U)} \right) \quad (III-9)$$

L'équation du **solutus** s'écrit alors de la manière suivante :

$$\Sigma\Pi_{\acute{e}q} = \frac{1}{\left(\frac{\chi'_{Nd,aq}}{K_{UNd} \cdot \gamma(UNd)} + \frac{1 - \chi'_{Nd,aq}}{K_U \cdot \gamma(U)} \right)} \quad (III-10)$$

Vue l'étendue du domaine de solution solide de l'oxalate mixte $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$, un changement de variable au niveau de la fraction molaire de la solution solide et de la fraction d'activité aqueuse est nécessaire. Celui-ci permet ainsi de rendre compte de l'originalité du système en suivant strictement le modèle théorique de LIPPMANN.

II.2. Utilisation des données expérimentales pour le tracé du diagramme de LIPPMANN

Ces différentes équations permettent donc d'écrire le solidus et le solutus en fonction de la fraction molaire dans la solution solide et de la fraction d'activité aqueuse. Néanmoins, **le calcul de la fraction d'activité aqueuse nécessite la connaissance des concentrations des espèces élémentaires en solution.** Les analyses factorielles réalisées sur les spectres UV-

visible expérimentaux fournissent les données nécessaires à la compréhension des équilibres en solution.

II.2.1. Définition des équilibres et des méthodes de calcul

La revue des équilibres en solution, effectuée dans le chapitre II, permet de rendre compte des équations chimiques suivantes (dont les constantes d'équilibre sont définies dans le milieu de l'étude) pour la spéciation du système.

Equilibre	Valeurs des constantes d'équilibre
$N_2H_6^{2+} + H_2O \leftrightarrow N_2H_5^+ + H_3O^+$	$\log(Kp_1) = -0,24$ [JIA-99]
$H_2C_2O_4 (aq) + H_2O \leftrightarrow HC_2O_4^- + H_3O^+$	$\log(Ka_1) = -1,07$ [KET-98]
$HC_2O_4^- + H_2O \leftrightarrow C_2O_4^{2-} + H_3O^+$	$\log(Ka_2) = -3,54$ [KET-98]
$U^{4+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)^{2+}$	$\log(\beta_1^{U(IV)}) = 8,4$ (cette étude)
$U^{4+} + 2C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_2 (aq)$	$\log(\beta_2^{U(IV)}) = 16,2$ (cette étude)
$U^{4+} + 3C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_3^{2-}$	$\log(\beta_3^{U(IV)}) = 21,5$ (cette étude)
$UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(C_2O_4) (aq)$	$\log(\beta_1^{U(VI)}) = 6,09$ (cette étude)
$UO_2^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$	$\log(\beta_2^{U(VI)}) = 11,0$ (cette étude)

Tableau 20 : Récapitulatif des équilibres pris en compte pour le calcul des concentrations élémentaires des espèces pour l'établissement du diagramme de LIPPMANN.

Pour rappel, les données expérimentales de concentration du néodyme(III) peuvent être reliées directement à la concentration de l'espèce élémentaire Nd^{3+} .

Pour le reste, la méthode analytique mise en place pour la spéciation de l'uranium(IV) permet d'obtenir simplement un grand nombre d'informations sur le système. En effet, l'analyse factorielle des spectres UV-visible montre systématiquement la coexistence de deux espèces : $U(C_2O_4)_2 (aq)$ et $U(C_2O_4)_3^{2-}$. Les constantes relatives à ces équilibres s'écrivent :

$$\beta_2^{(IV)} = \frac{[U(C_2O_4)_2]}{[U^{4+}].[C_2O_4^{2-}]^2} \text{ et } \beta_3^{(IV)} = \frac{[U(C_2O_4)_3^{2-}]}{[U^{4+}].[C_2O_4^{2-}]^3} \quad \text{(III-11)}$$

Le rapport de ces deux équations donne :

$$\frac{\beta_2^{U(IV)}}{\beta_3^{U(IV)}} = \frac{[U(C_2O_4)_2]}{[U(C_2O_4)_3^{2-}]} \cdot [C_2O_4^{2-}] \quad \text{(III-12)}$$

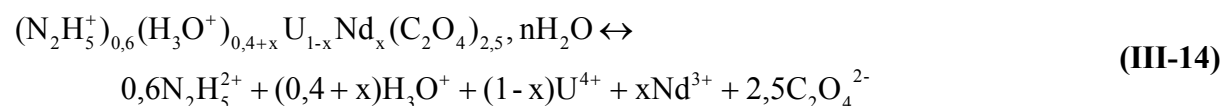
La **concentration d'ions oxalate** $C_2O_4^{2-}$ à l'équilibre est alors accessible à partir des constantes de complexation déterminées précédemment et des dosages de l'uranium(IV) en présence d'acide oxalique.

La concentration des cations U^{4+} peut être dégagée à partir des constantes de complexation :

$$[U^{4+}] = \frac{[U(C_2O_4)_2]}{\beta_2^{U(IV)} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2} = \frac{[U(C_2O_4)_3^{2-}]}{\beta_3^{U(IV)} \cdot [C_2O_4^{2-}]^3} \quad \text{(III-13)}$$

La **concentration des ions oxonium à l'équilibre** peut également être estimée. Pour cela, il suffit de faire le bilan de matière de l'acide oxalique en solution.

Le milieu de dissolution contient une concentration d'acide oxalique de 0,15 mol.L⁻¹. De plus, la réaction de dissolution (ou de précipitation) de l'oxalate mixte amène une certaine quantité d'ions oxalate selon la réaction suivante :



La quantité totale d'espèces à base d'ions oxalate $[H_2C_2O_4]_{tot}$ se calcule de la manière suivante :

$$[H_2C_2O_4]_{tot} = 0,15 + \frac{2,5}{1-x} \cdot s(U(IV)) + \frac{2,5}{x} \cdot s(Nd(III)) \quad \text{(III-15)}$$

A l'équilibre, le bilan des espèces s'écrit :

$$[H_2C_2O_4]_{tot} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] + \sum_n n \cdot [U(C_2O_4)_n^{4-2n}] + \sum_{n'} n' \cdot [UO_2(C_2O_4)_{n'}^{2-2n'}] \quad \text{(III-16)}$$

Dans l'équation III-16, les termes n et n' font respectivement référence à la coordination de l'uranium(IV) et de l'uranium(VI) avec les ions oxalate. A partir des constantes d'acidité de l'acide oxalique, la concentration d'ions oxonium se dégage :

$$1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1 \cdot Ka_2} = \frac{[H_2C_2O_4]_{tot} - \sum_n n \cdot [U(C_2O_4)_n^{4-2n}] - \sum_{n'} n' \cdot [UO_2(C_2O_4)_{n'}^{2-2n'}]}{[C_2O_4^{2-}]} \quad \text{(III-17)}$$

Ainsi, l'analyse factorielle des spectres UV-visible et les concentrations calculées dans les étapes précédentes permettent de résoudre l'équation du second degré III-17 et de revenir à la concentration d'ions oxonium à l'équilibre.

Il reste enfin à déterminer la **concentration d'ions hydrazinium $N_2H_5^+$ en solution à l'équilibre** à partir du bilan des espèces à base d'hydrazine noté $[N_2H_5^+]_{tot}$. La quantité

introduite au départ provient de la dissolution de l'oxalate mixte et du milieu de dissolution.
De ce fait :

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{tot}} = 0,10 + \frac{0,6}{1-x} \cdot s(\text{U(IV)}) + \frac{0,6}{x} \cdot s(\text{Nd(III)}) = [\text{N}_2\text{H}_5^+] + [\text{N}_2\text{H}_6^{2+}] \quad \text{(III-18)}$$

Les concentrations à l'équilibre sont alors déterminées à partir de la concentration d'ions oxonium et des équilibres acido-basiques de ces espèces :

$$K_{p1} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}]} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{tot}} - [\text{N}_2\text{H}_5^+]} \quad \text{(III-19)}$$

Ainsi, l'expression finale s'écrit :

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+] = \frac{K_{p1} \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{tot}}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{p1}} \quad \text{(III-20)}$$

Toutes ces équations sont alors utilisées afin de calculer, à partir des données de précipitation et de dissolution, le produit de solubilité total et la fraction d'activité aqueuse pour chacune des compositions étudiées.

II.2.2. Evaluation des variables

L'objectif est ici de calculer, pour chacune des compositions $\chi'_{\text{Nd,solide}}$, la fraction d'activité aqueuse $\chi'_{\text{Nd,aq}}$ et le produit de solubilité total $\Sigma\Pi_{\text{éq}}$ selon les trois formules rappelées ci-dessous :

$$\begin{aligned} \Sigma\Pi_{\text{éq}} &= [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,4} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \cdot ([\text{U}^{4+}] + \sqrt{[\text{U}^{4+}] \cdot [\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}) \\ \chi'_{\text{Nd,solide}} &= 2 \cdot \chi_{\text{Nd,solide}} \\ \chi'_{\text{Nd,aq}} &= \frac{\sqrt{[\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}}{[\text{U}^{4+}] + \sqrt{[\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}} \end{aligned} \quad \text{(III-21)}$$

Les tableaux 21 et 22 reprennent les valeurs calculées pour ces variables respectivement par précipitation et dissolution.

$\chi'_{Nd,solide}$	$\chi'_{Nd,aq}$	$\log(\Sigma\Pi_{\acute{e}q})$
$0,220 \pm 0,016$	$0,99 \pm 0,01$	$-21,8 \pm 0,1$
$0,428 \pm 0,022$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,3 \pm 0,1$
$0,602 \pm 0,026$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,2 \pm 0,1$
$0,756 \pm 0,028$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,0 \pm 0,1$
$0,896 \pm 0,030$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,1 \pm 0,1$
$1,000 \pm 0,030$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,1 \pm 0,1$

Tableau 21 : Estimation des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-néodyme(III) de structure hexagonale par précipitation ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle.

$\chi'_{Nd,solide}$	$\chi'_{Nd,aq}$	$\log(\Sigma\Pi_{\acute{e}q})$
0	$0,99 \pm 0,01$	$-23,9 \pm 0,1$
$0,602 \pm 0,026$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,2 \pm 0,1$
$0,756 \pm 0,028$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,1 \pm 0,1$
$0,896 \pm 0,030$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,0 \pm 0,1$

Tableau 22 : Estimation des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-néodyme(III) de structure hexagonale par dissolution ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle.

Plusieurs observations peuvent être réalisées au niveau de ces données. Tout d'abord, **il apparaît que la fraction d'activité aqueuse $\chi'_{Nd,aq}$ est quasiment égale à 1 quelle que soit la fraction molaire de néodyme(III) dans la solution solide.** Ce résultat peut s'expliquer en revenant à l'équation suivante :

$$\chi'_{Nd,aq} = \frac{\sqrt{[Nd^{3+}].[U^{4+}].[H_3O^+]}}{[U^{4+}] + \sqrt{[Nd^{3+}].[U^{4+}].[H_3O^+]}} \quad \text{(III-6)}$$

Comme cela a été précisé auparavant, le néodyme(III) n'est, en première approximation, pas complexé par les ions oxalate. Le terme relatif à sa concentration dans l'expression précédente correspond alors à sa concentration totale en solution (concentration

variable entre 80 et 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Par contre, l'uranium(IV) n'apparaît que sous forme complexée et sa concentration dépend donc des constantes de complexation déterminées au chapitre II. Les composantes liées à la forme élémentaire U^{4+} sont, en définitive, à des ordres de grandeur inférieurs à 1 nmol.L^{-1} . Etant donné que la concentration des ions oxonium à l'équilibre est de l'ordre de 1 mol.L^{-1} , un rapide calcul permet de montrer que la fraction d'activité aqueuse $\chi'_{\text{Nd,aq}}$ est proche de l'unité dans tous les cas.

Ensuite, **le calcul des variables significatives confirme l'atteinte d'un état d'équilibre**. En effet, la comparaison du produit de solubilité total calculé, pour une même composition, à partir des mesures de solubilité par précipitation et par dissolution traduit un bon accord entre des mesures provenant d'états de saturation opposés au départ. Ainsi, l'hypothèse effectuée pour justifier l'écart de concentration constaté au niveau de l'uranium(IV) en fonction de la méthode d'acquisition (précipitation ou dissolution) semble confirmée.

Enfin, il est intéressant d'étudier **l'évolution du produit de solubilité total en fonction de la composition de la solution solide**. Le produit de solubilité du pôle pur de la solution solide $(\text{N}_2\text{H}_5^+)_{0,6}(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,4}\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ est estimé à une valeur de $\log(\Sigma II)$ égale à -23,9. Or, pour un rapport $\text{Nd}/(\text{U}+\text{Nd})_{\text{solide}}$ de l'ordre de 10 % (soit $\chi'_{\text{Nd,solide}} = 0,2$), le produit de solubilité augmente considérablement pour atteindre une valeur de l'ordre de -21,8. D'un point de vue thermodynamique, **l'incorporation du néodyme(III) dans la solution solide entraîne donc une modification majeure sur le produit de solubilité de l'oxalate mixte**. L'entropie induite par l'incorporation d'un cation trivalent sur un site cristallographique normalement occupé par un ion tétravalent peut expliquer cette variation. D'autre part, plus le pourcentage de néodyme dans la solution solide est important, plus le produit de solubilité total augmente.

A partir de la prise en compte de l'ensemble des équilibres mis en jeu lors des mesures de solubilité, l'évolution du produit de solubilité total (c'est-à-dire « le produit de solubilité » de la solution solide) en fonction de la composition de la solution solide a pu être étudiée. Ainsi, le rôle du cation trivalent dans le comportement en solution de l'oxalate mixte a, de nouveau, pu être souligné. Dès l'incorporation de ce cation trivalent, le produit de solubilité total augmente de manière significative probablement en raison de l'entropie générée par cette substitution de l'uranium(IV) par le néodyme(III).

II.2.3. Modélisation du système

A partir des données expérimentales précédentes, un modèle peut être proposé suivant la théorie de LIPPMANN ([LIP-77], [LIP-80]). Dans la partie précédente, le produit de solubilité total et la fraction d'activité aqueuse ont été calculés pour différentes compositions de la solution solide. Selon le modèle de LIPPMANN, ces valeurs peuvent se déduire des équations du solidus et du solutus définies à partir des produits de solubilité des pôles purs de la solution solide. Ces expressions sont reprises ici :

$$\Sigma\Pi_{\text{éq}} = K_U \cdot (1 - \chi'_{\text{Nd,solide}}) \cdot \gamma(U) + K_{\text{UNd}} \cdot \chi'_{\text{Nd,solide}} \cdot \gamma(\text{UNd})$$

$$\Sigma\Pi_{\text{éq}} = \frac{1}{\left(\frac{\chi'_{\text{Nd,aq}}}{K_{\text{UNd}} \cdot \gamma(\text{UNd})} + \frac{1 - \chi'_{\text{Nd,aq}}}{K_U \cdot \gamma(U)} \right)} \quad \text{(III-22)}$$

Considérons, dans un premier temps, le cas où la solution solide est idéale. Les coefficients d'activité $\gamma(U)$ et $\gamma(\text{UNd})$ sont alors égaux à 1. Les équations du solidus et du solutus se simplifient alors sous la forme :

$$\Sigma\Pi_{\text{éq}} = K_U \cdot (1 - \chi'_{\text{Nd,solide}}) + K_{\text{UNd}} \cdot \chi'_{\text{Nd,solide}}$$

$$\Sigma\Pi_{\text{éq}} = \frac{1}{\left(\frac{\chi'_{\text{Nd,aq}}}{K_{\text{UNd}}} + \frac{1 - \chi'_{\text{Nd,aq}}}{K_U} \right)} \quad \text{(III-23)}$$

Connaissant les produits de solubilité des pôles purs, le solidus et le solutus peuvent être représentés en fonction de la fraction molaire et de la fraction d'activité aqueuse. Le diagramme de LIPPMANN qui en découle est représenté sur la figure 58. Les données expérimentales calculées dans la partie précédente sont également reportées.

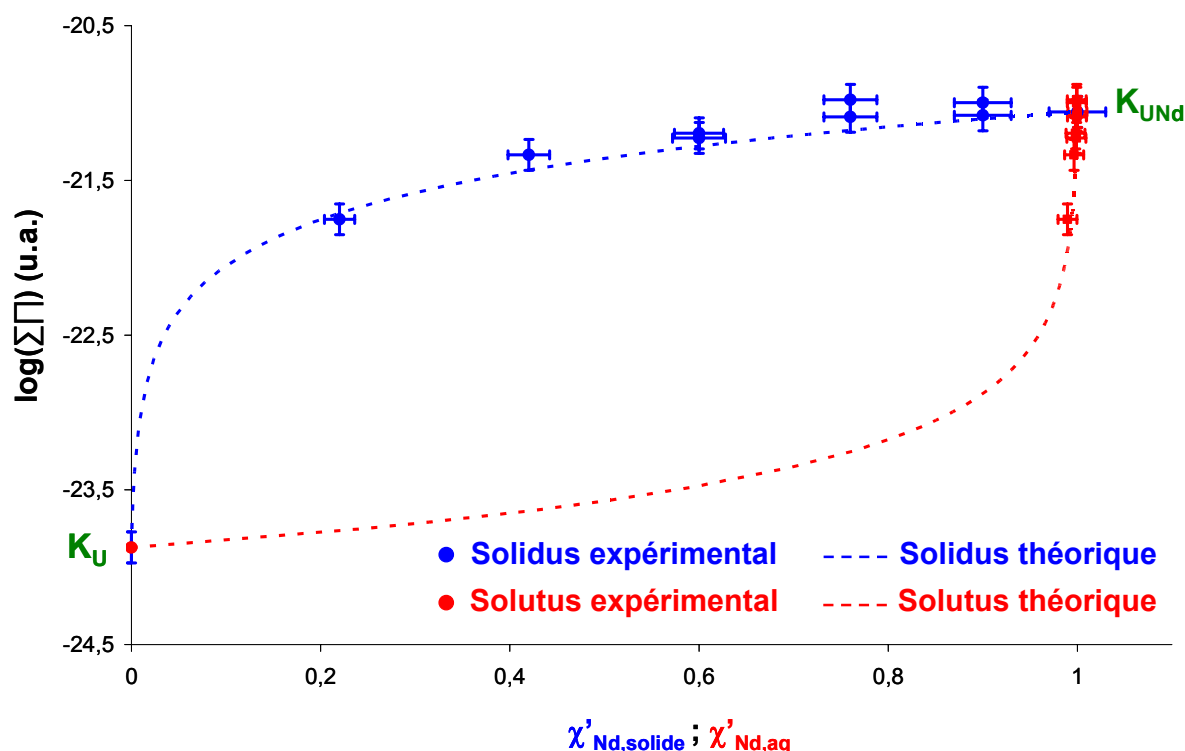


Figure 58 : Comparaison des solidus et solutus théoriques (cas de la solution solide idéale) et expérimentaux du diagramme de LIPPMANN pour la solution solide $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Globalement, il ressort de ce graphique que le modèle théorique de LIPPMANN (appliqué à une solution solide idéale) représente de manière satisfaisante la solubilité de la solution solide $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ dans le milieu étudié.

Afin de valider le modèle et de vérifier effectivement l'idéalité de la solution solide, la concordance visuelle entre les données théoriques et expérimentales n'est pas suffisante. Dans le chapitre I, il a été précisé que la prise en compte des coefficients d'activité de la solution solide est indispensable car ceux-ci peuvent avoir un impact non négligeable sur le comportement en solution du composé mixte.

La méthode de calcul a également été introduite dans le chapitre I. Elle se base sur l'évaluation de l'énergie libre d'excès de mélange G^E . D'après GUGGENHEIM [GUG-37], cette fonction peut, dans la majorité des cas, se calculer à partir d'un paramètre empirique a_0 . Si $a_0 = 0$, la solution solide est idéale sinon la solution solide est dite régulière.

Dans le cas d'une solution solide régulière, les coefficients d'activité s'écrivent pour notre étude :

$$\ln[\gamma(\text{U})] = a_0 \times (\chi'_{\text{Nd,solide}})^2 \text{ et } \ln[\gamma(\text{UNd})] = a_0 \times (1 - \chi'_{\text{Nd,solide}})^2 \quad \text{(III-24)}$$

Etant donné l'ordre de grandeur de la fraction d'activité aqueuse $\chi'_{Nd, aq}$ et des incertitudes associées à l'évaluation de ce paramètre, l'affinement du paramètre a_0 est effectué uniquement pour la fonction du solidus. Celui-ci s'écrit :

$$\Sigma\Pi_{\acute{e}q} = (1 - \chi'_{Nd, solide}) \cdot K_U \cdot e^{a_0(\chi'_{Nd, solide})^2} + \chi'_{Nd, solide} \cdot K_{UNd} \cdot e^{a_0(1 - \chi'_{Nd, solide})^2} \quad \text{(III-25)}$$

Cet affinement est mené en minimisant la fonction (équation I-26) définie par la différence entre le produit de solubilité expérimental ($\Sigma\Pi_{\acute{e}q}^{EXP}$) et celui calculé par l'équation III-25 ($\Sigma\Pi_{\acute{e}q}^{THEO}$) :

$$\sqrt{\frac{\sum (\log(\Sigma\Pi_{\acute{e}q}^{THEO}) - \log(\Sigma\Pi_{\acute{e}q}^{EXP}))^2}{N}} \quad \text{(III-26)}$$

Il se dégage alors que :

$$a_0 = 0,21$$

Cette valeur de a_0 n'est cependant pas significativement différente de 0. Les diagrammes de LIPPMANN obtenus en fonction du type de solution solide considéré en attestent. Ceux-ci sont représentés sur la figure 59 avec les données expérimentales.

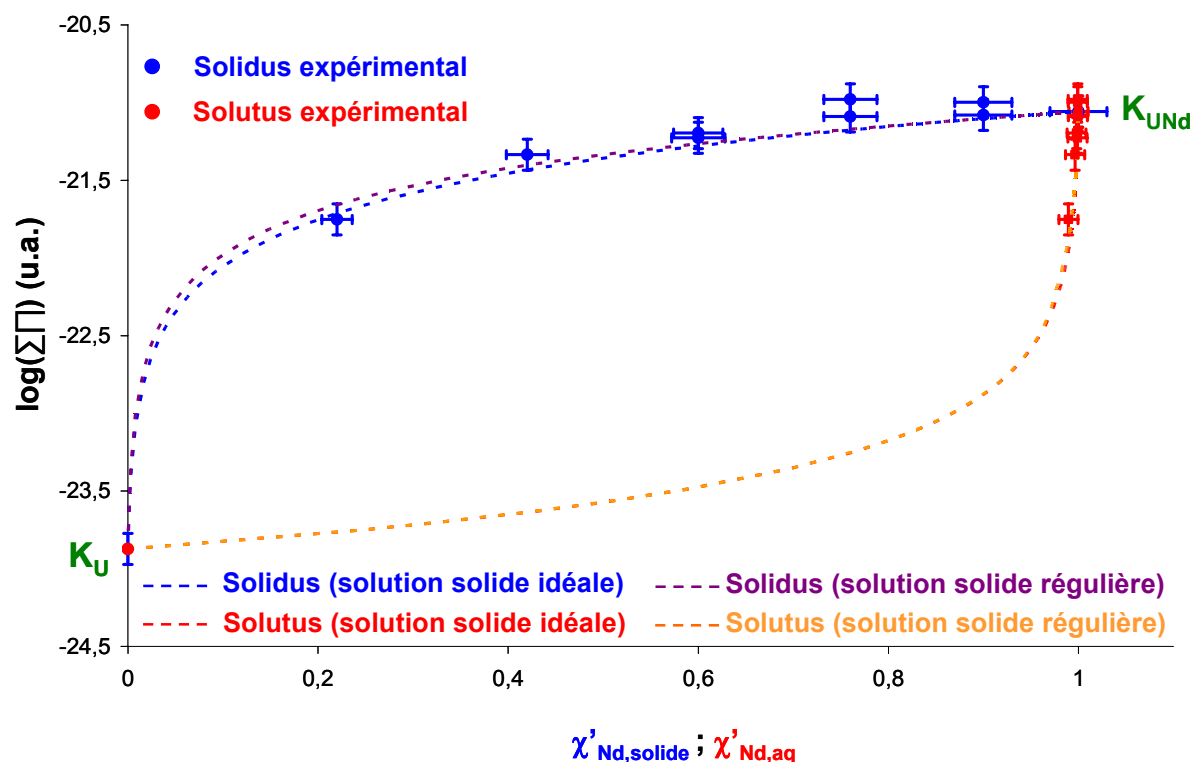


Figure 59 : Comparaison des diagrammes de LIPPMANN tracés en fonction du modèle d'idéalité pris en compte pour la solution solide $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5}, nH_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Ce graphique présente l'avantage de donner une représentation de la signification de l'affinement suivant le paramètre a_0 . En effet, étant donné l'ordre de grandeur des incertitudes sur la mesure des données expérimentales, il apparaît que les modifications sont mineures par rapport au modèle proposé pour une solution solide idéale. De plus, la fonction définie par le solutus ne semble pas être très différente de la précédente.

Il se dégage ainsi que l'affinement suivant le modèle des solutions solides régulières n'est probablement pas pertinent dans le système étudié. La conclusion est alors que **l'oxalate mixte de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ est une solution solide idéale.**

La modélisation de la solubilité de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ a été effectuée à partir du modèle théorique de LIPPMANN. Ainsi, la solubilité de la solution solide peut être estimée à partir des produits de solubilité des pôles purs de la solution solide. A partir des données expérimentales, il a ainsi été conclu que le composé étudié est une solution solide idéale, ou, tout au moins, est proche de cette caractéristique.

III. ADAPTABILITE DU MODELE A D'AUTRES SYSTEMES DU TYPE U(IV)-An(III)

L'objectif de ce paragraphe est la modélisation de la solubilité d'une solution solide du type $(N_2H_5,H_3O)_{1+x}U(IV)_{1-x}Pu(III)_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$. Les précédents essais menés sur des systèmes à base d'uranium(IV) et de néodyme(III) ont permis de proposer un modèle basé sur la théorie de LIPPMANN. A partir des données caractérisant les propriétés originales du comportement en solution du coprécipité, le modèle a été mis en place afin d'évaluer le produit de solubilité total (c'est-à-dire « le produit de solubilité » de la solution solide) en fonction du taux d'incorporation du cation trivalent dans la structure cristalline.

A partir des résultats obtenus avec un simulant non radioactif des actinides(III), l'étape-clé est d'étendre la même méthode au plutonium(III). Etant donné les différences physico-chimiques entre ces éléments au niveau de leur configuration électronique, de leur polarisabilité ou encore de leur propriétés électrochimiques, la validation du modèle se révèle être une étape essentielle.

Cette partie vise donc à généraliser le modèle décrit précédemment à partir de données de solubilité pour différentes natures et compositions de l'oxalate mixte U(IV)-An(III) (avec An(III) = Pu ou Am).

III.1. Protocole expérimental

Les précipités sont synthétisés dans les mêmes conditions chimiques que les oxalates mixtes d'uranium et de néodyme, selon la méthode décrite dans le chapitre II.

L'uranium(IV) provient du même lot que celui utilisé précédemment. Pour le plutonium, une solution concentrée de plutonium au degré d'oxydation IV en milieu acide nitrique 1 à 2 mol.L⁻¹ est utilisée. La réduction à chaud (environ 70°C) du plutonium(IV) avec le nitrate d'hydrazinium permet l'obtention d'une solution de plutonium(III) dont la pureté redox est vérifiée par spectrophotométrie UV-visible (figure 60).

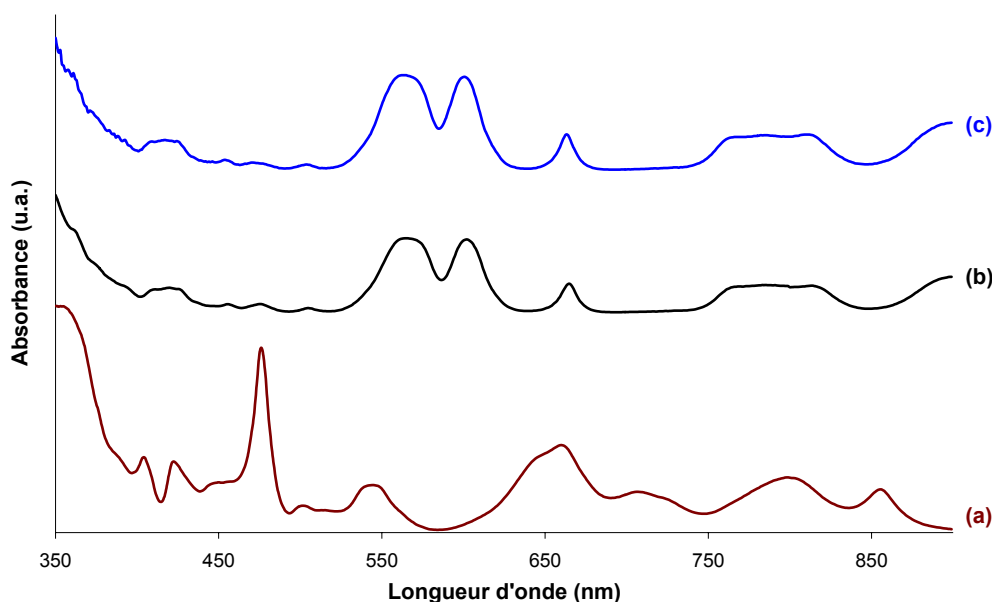


Figure 60 : Spectres UV-visible (a) de la solution mère de plutonium(IV) en milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹ ; (b) de la solution mère de plutonium(III) après réduction ; (c) d'une solution étalon de plutonium(III) en milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹ (l = 10 mm).

La solution mère d'américium(III) est, quant à elle, préparée par dissolution d'oxyde d'américium AmO₂ dans l'acide nitrique 3 mol.L⁻¹ en présence de peroxyde d'hydrogène.

Pour les coprécipitations oxaliques d'uranium(IV) et d'actinides(III), trois teneurs différentes sont visées :

- 29 et 45 % pour le plutonium(III) uniquement (pourcentages d'intérêt à l'échelle industrielle),

- 10 % pour le plutonium et l'américium (compte tenu de sa radioactivité, l'américium n'est manipulable qu'à de faibles concentrations en boîte à gants).

Avant la précipitation, les pourcentages d'actinides $An(III)/(U+An(III))_A$ dans le réactif A sont contrôlés par spectrophotométrie UV-visible au moyen de l'analyse factorielle des spectres (figure 61 et tableau 23).

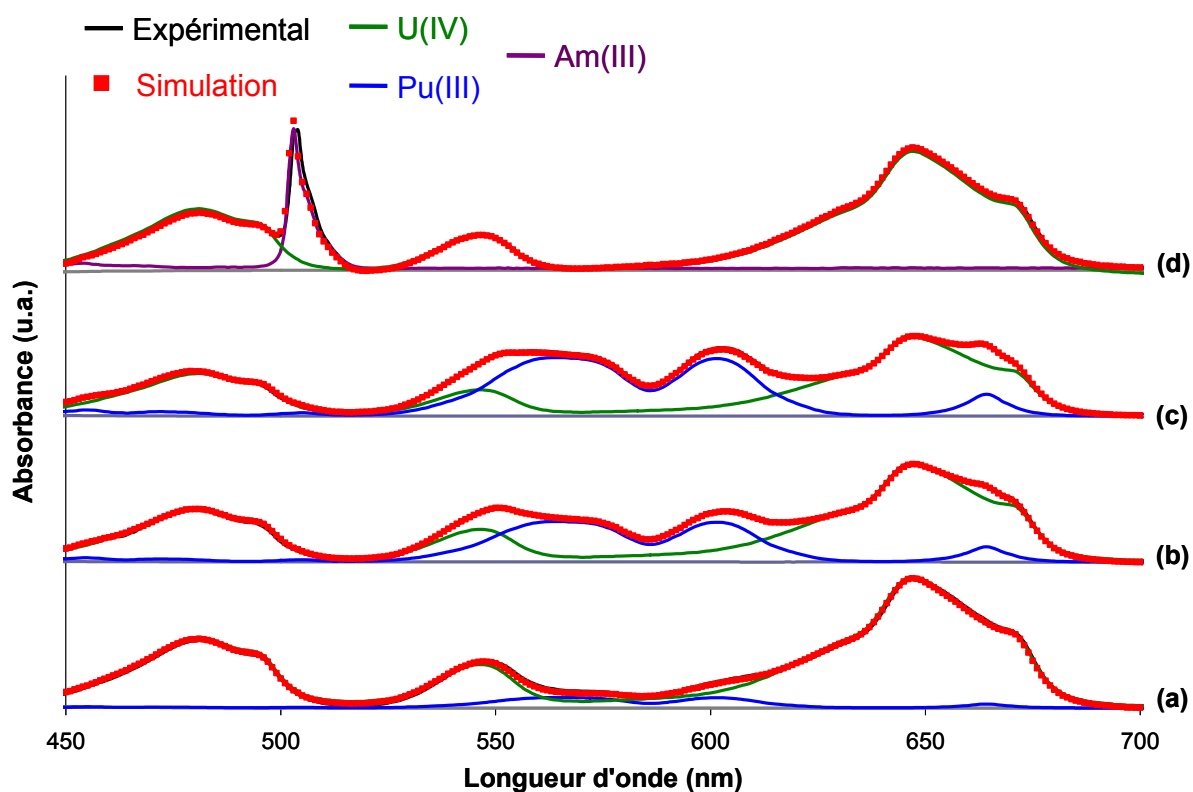


Figure 61 : Analyse factorielle des charges d'actinides ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) :
 (a) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = 10 \%$; (b) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = 29 \%$;
 (c) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = 45 \%$; (d) $Am(III)/(U+Am(III))_A = 10 \%$.

$Pu(III)/(U+Pu(III))_A$ (% mol/mol)	$Am(III)/(U+Am(III))_A$ (% mol/mol)
$9,5 \pm 0,8$	$10,5 \pm 0,9$
$30,6 \pm 2,5$	-
$44,6 \pm 3,8$	-

Tableau 23 : Contrôle des rapports de concentration $An(III)/(U+An(III))_A$ dans la charge d'actinides (réactif A) avant la coprécipitation oxalique.

La même démarche que pour les essais à base d'uranium(IV) et de néodyme(III) est suivie dans cette partie. Dans un premier temps, la structure cristalline de la poudre précipitée

est analysée par diffraction des rayons X. Ensuite, la composition de la phase solide est estimée suite à la dissolution totale de l'oxalate en milieu acide nitrique 8 mol.L^{-1} . Enfin, les spectres UV-visible des eaux mères oxaliques sont traités afin de mesurer les concentrations dans les eaux mères oxaliques et de dégager les variables du modèle de LIPPMANN.

III.2. Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X

Le premier objectif est donc de caractériser la formation de l'oxalate mixte de structure hexagonale par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont regroupés sur la figure 62.

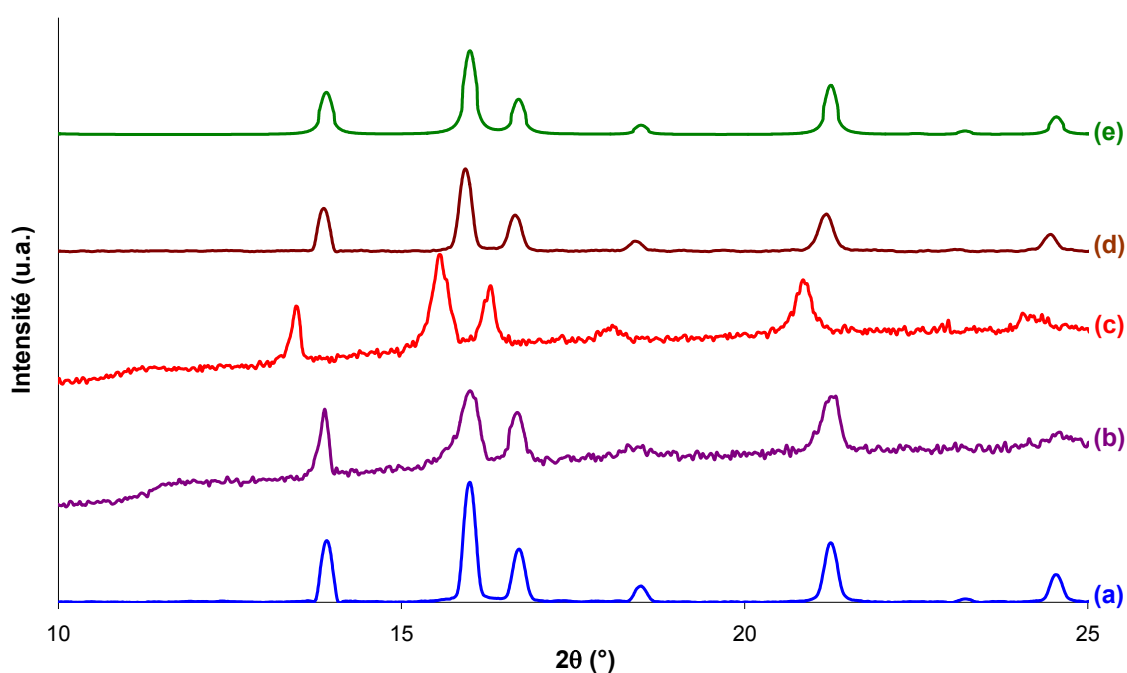


Figure 62 : Contrôle des phases cristallines formées pour différents rapports de concentration $An(III)/(U+An(III))_A$ dans la charge
(a) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = (9,5 \pm 0,8) \%$; (b) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = (30,6 \pm 2,5) \%$;
(c) $Pu(III)/(U+Pu(III))_A = (44,6 \pm 3,8) \%$; (d) $Am(III)/(U+Am(III))_A = (10,5 \pm 0,9) \%$;
par comparaison avec le diffractogramme théorique de (e) l'oxalate mixte de structure hexagonale.

Pour chacun des systèmes étudiés, **les composés synthétisés ne présentent pas de phase secondaire ni de distorsion orthorhombique**, conditions pour effectuer rigoureusement les mesures de solubilité dans les filtrats. Les oxalates sont donc de structure hexagonale de formule générale $(N_2H_5, H_3O)_{1+x}U_{1-x}An(III)_x(C_2O_4)_{2,5}, nH_2O$ (avec $An(III) = Pu$ ou Am).

III.3. Evaluation de la composition de la solution solide

La pureté de la phase solide étant vérifiée, sa quantification peut être réalisée par dissolution de l'oxalate mixte en milieu acide nitrique 8 mol.L⁻¹. Le tableau 24 regroupe les rapports $An(III)/(U+An(III))_{solide}$ déterminés dans les oxalates mixtes synthétisés précédemment. Ces valeurs sont utilisées, par la suite, pour le calcul de la fraction molaire dans la solution solide.

$Pu(III)/(U+Pu(III))_A$ (% mol/mol)	$Am(III)/(U+Am(III))_A$ (% mol/mol)	$Pu(III)/(U+Pu(III))_{solide}$ (% mol/mol)	$Am(III)/(U+Am(III))_{solide}$ (% mol/mol)
9,5 ± 0,8	10,5 ± 0,9	8,8 ± 0,4	10,7 ± 0,5
30,6 ± 2,5	-	29,7 ± 1,8	-
44,6 ± 3,8	-	43,8 ± 1,6	-

Tableau 24 : Détermination du rapport $An(III)/(U+An(III))_{solide}$ dans les composés coprécipités par dissolution dans l'acide nitrique 8 mol.L⁻¹.

Il apparaît ainsi que les rapports mesurés dans la charge d'actinides avant la précipitation correspondent à ceux caractérisés dans les différentes solutions solides. **Cette conclusion permet de montrer la conservation du rapport $An(III)/(U+An(III))$ lors de la réaction de coprécipitation pour les systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III) dans les conditions d'étude.**

La détermination de la quantité d'ions hydrazinium introduite dans les canaux de la structure se révèle plus délicate. En effet, les dosages des ions $N_2H_5^+$ ne permettent pas de dégager une tendance aussi claire vis-à-vis du coefficient stoechiométrique associé à ce cation monochargé, la valeur de ce dernier oscillant entre 0,5 et 0,6. Si la compensation de charge est toujours assurée par les cations H_3O^+ , la valeur de ce coefficient reste cependant difficile à fixer. Par analogie avec les études menées sur le système simulant uranium(IV)-néodyme(III), la valeur choisie pour ce coefficient est prise comme étant égale à 0,6. **La formule des composés étudiés est donc $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}An(III)_x(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$.**

Remarque : Des études récentes [GAR-09] ont été menées afin d'appréhender le rôle du cation monochargé sur les structures des oxalates mixtes. Le but était de synthétiser des oxalates mixtes hexagonaux à base de thorium(IV) et de néodyme(III) de formule $M_{1+x}Th(IV)_{1-x}Nd(III)_x(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ pour différents cations monochargés M et pour différentes valeurs de x . Des analyses quantitatives sur la phase solide ont été menées pour les

systèmes hexagonaux $(\text{Cs},\text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,15$ et $0,30$). Il est apparu que les ions oxonium assurent également la compensation de charge lors de l'incorporation de néodyme(III). Le coefficient stoechiométrique associé au césium est mesuré à une valeur proche de 0,60, ce qui conforte donc l'hypothèse proposée plus haut sur les formules théoriques pour les systèmes à base d'uranium(IV) et d'actinides(III).

Afin d'étudier la validité de l'extension du modèle de solubilité établi à partir des oxalates mixtes de structure hexagonale à base d'uranium(IV) et de néodyme(III), quatre composés de référence ont été synthétisés avec différentes teneurs d'incorporation de plutonium(III) et d'américium(III) dans la solution solide. Ces composés présentant les mêmes propriétés au niveau de la compensation de charge, la formule théorique a été établie comme s'écrivant $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}_{1-x}\text{An(III)}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$.

III.4. Mesures de solubilité

Les eaux mères oxaliques produites suite aux réactions de coprécipitation sont analysées par spectrophotométrie UV-visible. La quantification des différentes espèces est réalisée par analyse factorielle des spectres. Néanmoins, une spéciation singulière des eaux mères oxaliques du système uranium(IV)-plutonium(III) apparaît par rapport à ce qui est observé pour les oxalates mixtes de type uranium(IV)-néodyme(III) et uranium(IV)-américium(III). Ce phénomène est illustré sur la figure 63 pour le composé de formule $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,84}\text{U}_{0,56}\text{Pu(III)}_{0,44}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$.

Le spectre expérimental, représenté sur la figure 63, présente quatre pics majoritaires autour de 490, 560, 600 et 660 nm. Le deuxième ainsi que le troisième pic correspondent majoritairement aux contributions du plutonium(III), dont le spectre étalon se caractérise ordinairement par deux « bosses » quasi symétriques caractéristiques dans cette région spectrale. De la même manière que pour le néodyme(III), l'hypothèse est faite que cet actinide à ce degré d'oxydation se présente sous une forme non complexée Pu^{3+} . Or, le spectre expérimental est visiblement dissymétrique ce qui impose de considérer d'autres contributions pour l'analyse factorielle. Une partie de ces contributions provient des complexes d'uranium(IV) $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (aq) et $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ dont les pics représentatifs sont situés notamment vers 660 nm.

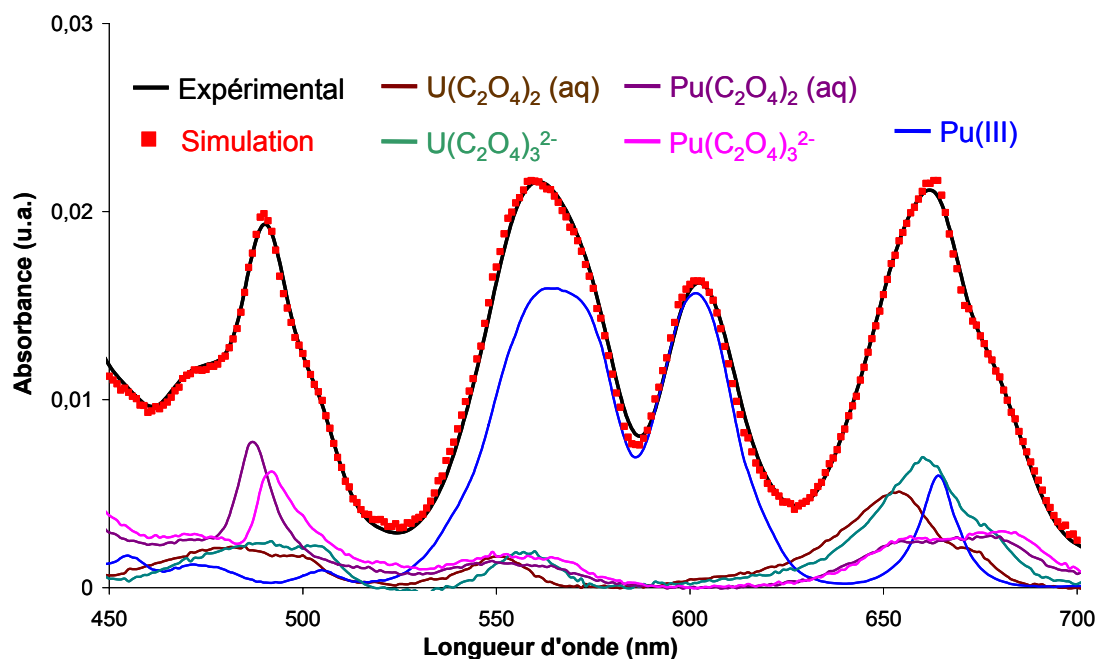


Figure 63 : Exemple d'analyse factorielle du spectre UV-visible des eaux mères oxaliques du système $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,84}U_{0,56}Pu(III)_{0,44}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) ($l = 40\text{mm}$).

Cependant, le spectre n'est pas complètement reconstitué à partir des contributions de ces trois espèces, le pic à 490 nm ne pouvant être reconstitué. En rapport avec les études effectuées dans le chapitre II, il apparaît que **les complexes de plutonium(IV) $Pu(C_2O_4)_2$ (aq) et $Pu(C_2O_4)_3^{2-}$ sont présents dans les eaux mères oxaliques pour les systèmes à base d'uranium(IV) et de plutonium(III).**

Ainsi, ce spectre met en évidence la coexistence d'espèces à base d'uranium(IV), de plutonium(IV) et de plutonium(III). D'un point de vue strictement lié au potentiel chimique des espèces ($UO_2^{2+}/U^{4+} = 0,334 \text{ V/ESH}$ et $Pu^{4+}/Pu^{3+} = 0,98 \text{ V/ESH}$ en milieu $1 \text{ mol.L}^{-1} HClO_4$ à 25°C), les deux actinides au degré IV devraient réagir par une réaction d'oxydo-réduction pour donner Pu^{3+} et UO_2^{2+} . Toutefois, les différentes réactions de complexation entre les actinides(IV) et les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ entraînent, selon la loi de NERNST, une diminution du potentiel redox conditionnel du couple Pu^{4+}/Pu^{3+} et une augmentation du potentiel relatif au couple UO_2^{2+}/U^{4+} . Ces caractéristiques permettent donc d'expliquer, par « **le croisement des potentiels redox** », la coexistence des différents degrés d'oxydation déduite des spectres UV-visible.

Les spectres expérimentaux utilisés pour l'étude de solubilité des systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III) sont présentés sur la figure 64.

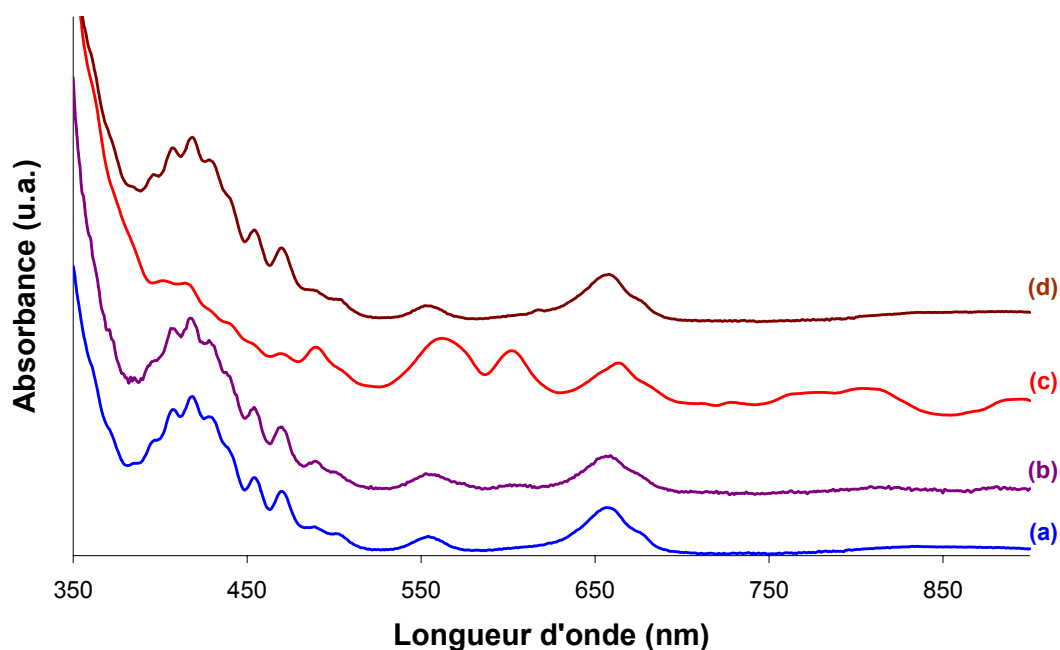


Figure 64 : Spectre UV-visible des eaux mères oxaliques ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante, $l = 40 \text{ mm}$) pour
 (a) $Pu(III)/(U+Pu(III))_{solide} = (8,8 \pm 0,4) \%$; (b) $Pu(III)/(U+Pu(III))_{solide} = (29,7 \pm 1,8) \%$;
 (c) $Pu(III)/(U+Pu(III))_{solide} = (43,8 \pm 1,6) \%$; (d) $Am(III)/(U+Am(III))_{solide} = (10,7 \pm 0,5) \%$.

Les différentes espèces prises en compte pour l'analyse factorielle des spectres UV-visible sont regroupées dans le tableau 25 en fonction du type de système considéré.

Formule du composé	Contributions spectrales pour l'analyse factorielle
$(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,49}U_{0,91}Pu(III)_{0,09}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$	$U(C_2O_4)_2$ (aq), $U(C_2O_4)_3^{2-}$
$(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,70}U_{0,70}Pu(III)_{0,30}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$	$UO_2(C_2O_4)$ (aq), $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$
$(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,84}U_{0,56}Pu(III)_{0,44}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$	Pu^{3+} , $Pu(C_2O_4)_2$ (aq), $Pu(C_2O_4)_3^{2-}$
$(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,51}U_{0,89}Am(III)_{0,11}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$	$U(C_2O_4)_2$ (aq), $U(C_2O_4)_3^{2-}$ $UO_2(C_2O_4)$ (aq), $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ Am^{3+}

Tableau 25 : Récapitulatif des espèces prises en compte pour l'analyse factorielle des spectres UV-visible des eaux mères oxaliques des systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III).

L'analyse des spectres UV-visible des eaux mères oxaliques a révélé la présence de complexes de plutonium(IV) avec les ions oxalate en solution. Ces espèces, présentes au même titre que l'uranium(IV) et le plutonium(III), sont formées dans le milieu en raison du croisement des potentiels chimiques UO_2^{2+}/U^{4+} et Pu^{4+}/Pu^{3+} . Cela entraîne l'intervention de nouveaux équilibres en solution pour la modélisation de la solubilité de la solution solide.

III.5. Comparaison et analyses des résultats

Le tableau 26 rassemble les mesures de concentrations déterminées par analyse factorielle des spectres UV-visible. Ces valeurs correspondent aux concentrations totales d'uranium(IV), de plutonium (aux degrés d'oxydation III et IV) et d'américium(III). Ces valeurs sont comparées avec celles du système simulant uranium(IV)-néodyme(III).

$M(III)/(U+M(III))_A$ (% mol/mol)	$[U(IV)]_{tot}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	$[Pu]_{tot}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	$[Am(III)]_{tot}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	$[Nd(III)]_{tot}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
8,8 ± 0,4	192 ± 8	5,5 ± 0,5	-	-
10,7 ± 0,5	195 ± 8	-	4,2 ± 0,4	-
11,0 ± 0,8	198 ± 8	-	-	8 ± 1
29,7 ± 1,8	120 ± 7	90 ± 6	-	-
30,1 ± 1,3	121 ± 7	-	-	129 ± 6
43,8 ± 1,6	66 ± 5	448 ± 15	-	-
44,8 ± 1,5	65 ± 5	-	-	570 ± 15

Tableau 26 : Comparaison des mesures de concentrations totales pour les systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III) avec celles du système simulant uranium(IV)-néodyme(III) ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Pour un taux d'incorporation de cations trivalents de l'ordre de 10 %, les trois systèmes semblent présenter le même comportement en solution. En effet, les concentrations concordent quel que soit le système considéré. Au-delà de ce pourcentage, **l'évolution de la concentration d'uranium(IV) est identique quel que soit le cation trivalent** ; les valeurs sont, par ailleurs, très proches. Un **saut de concentration** est également mis en évidence pour

le plutonium(III). **Ces variations caractérisent, en outre, l'interaction entre la phase aqueuse et les solutions solides des systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III) qui est non-congruente.**

Remarque : Des différences sont mises en évidence lorsque la fraction molaire de plutonium(III) augmente dans la solution solide. Si les concentrations d'uranium(IV) mesurées restent du même ordre de grandeur, les concentrations totales liées au néodyme(III) et au plutonium s'écartent l'une de l'autre. L'origine de cette déviation vient probablement de l'intervention d'équilibres différents en raison du croisement des potentiels redox de l'uranium et du plutonium.

Afin de comparer strictement les systèmes d'un point de vue thermodynamique, le modèle mis en place pour le calcul du produit de solubilité total est maintenant repris.

III.6. Etablissement des formules de base

Le principe est le même que celui utilisé pour le système uranium(IV)-néodyme(III). La théorie s'appuie donc sur les produits d'activité des pôles purs de la solution solide :

$$K_U \cdot (1 - \chi_{\text{An(III),solide}}) \cdot \gamma(\text{U}) = [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,4} \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \quad \text{(III-27)}$$

$$K_{\text{UAn(III)}} \cdot \chi_{\text{An(III),solide}} \cdot \gamma(\text{UAn(III)}) = [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,9} \cdot [\text{U}^{4+}]^{0,5} \cdot [\text{An}^{3+}]^{0,5} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \quad \text{(III-28)}$$

Le symbole *An(III)* symbolise le plutonium(III) ou l'américium(III). Même si le domaine de solution solide du système uranium(IV)-américium(III) ne peut être caractérisé strictement en raison de la quantité manipulable en boîte à gants, les analogies entre le plutonium(III) et l'américium(III) nous poussent à faire l'hypothèse d'une similarité des domaines de miscibilité. Ainsi, **il est supposé que le domaine de solution solide pour l'oxalate mixte de structure hexagonale de type uranium(IV)-américium(III) est compris entre 0 et 50 %.**

Le produit de solubilité total caractérisant la solution solide s'écrit alors :

$$\Sigma\Pi = [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,4} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \cdot ([\text{U}^{4+}] + \sqrt{[\text{U}^{4+}] \cdot [\text{An}^{3+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}) \quad \text{(III-29)}$$

La fraction molaire et la fraction d'activité aqueuse doivent également subir un changement de variable par rapport au modèle initial mis en place par LIPPMANN :

$$\chi'_{\text{An(III),solide}} = 2 \cdot \chi_{\text{An(III),solide}}$$

$$\chi'_{\text{An(III),aq}} = \frac{\sqrt{[\text{An}^{3+}] \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}}{[\text{U}^{4+}] + \sqrt{[\text{An}^{3+}] \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}} \quad \text{(III-30)}$$

L'équation du **solidus** s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \Sigma\Pi_{\text{éq}} &= [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0,6} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,4} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{2,5} \cdot ([\text{U}^{4+}] + \sqrt{[\text{U}^{4+}] \cdot [\text{An}^{3+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}) \\ &= K_{\text{U}} \cdot (1 - \chi'_{\text{An(III),solide}}) \cdot \gamma(\text{U}) + K_{\text{UNd}} \cdot \chi'_{\text{An(III),solide}} \cdot \gamma(\text{UAn(III)}) \end{aligned} \quad \text{(III-31)}$$

L'équation du **solutus**, quant à elle, devient:

$$\Sigma\Pi_{\text{éq}} = \frac{1}{\left(\frac{\chi'_{\text{An(III),aq}}}{K_{\text{UAn(III)}} \cdot \gamma(\text{UAn(III)})} + \frac{1 - \chi'_{\text{An(III),aq}}}{K_{\text{U}} \cdot \gamma(\text{U})} \right)} \quad \text{(III-32)}$$

III.7. Tracé du diagramme de LIPPMANN à partir des données expérimentales

L'utilisation des données expérimentales en vue du calcul du produit de solubilité total et de l'établissement du diagramme de LIPPMANN nécessite le calcul des espèces élémentaires en solution. Comme pour le système uranium(IV)-néodyme(III), les équilibres doivent donc être répertoriés. Le tableau 27 regroupe ces équilibres. Les réactions en gras dans ce tableau correspondent aux systèmes supplémentaires pris en compte pour les coprécipités uranium(IV)-plutonium(III).

Le calcul des différentes concentrations à l'équilibre est effectué suivant les mêmes équations que pour les systèmes uranium(IV)-américium(III) et uranium(IV)-néodyme(III). Selon les hypothèses de départ, la concentration d'américium(III) mesurée correspond uniquement à celle des ions Am^{3+} . En revanche, étant donné l'intervention de nouveaux équilibres, les équations doivent être modifiées pour $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U(IV)}_{1-x}\text{Pu(III)}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$.

Equilibre	Valeurs des constantes d'équilibre
$N_2H_6^{2+} + H_2O \leftrightarrow N_2H_5^+ + H_3O^+$	$\log(K_{p_1}) = -0,24$ [JIA-99]
$H_2C_2O_4 (aq) + H_2O \leftrightarrow HC_2O_4^- + H_3O^+$	$\log(K_{a_1}) = -1,07$ [KET-98]
$HC_2O_4^- + H_2O \leftrightarrow C_2O_4^{2-} + H_3O^+$	$\log(K_{a_2}) = -3,54$ [KET-98]
$U^{4+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)^{2+}$	$\log(\beta_1^{U(IV)}) = 8,4$ (cette étude)
$U^{4+} + 2C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_2 (aq)$	$\log(\beta_2^{U(IV)}) = 16,2$ (cette étude)
$U^{4+} + 3C_2O_4^{2-} \leftrightarrow U(C_2O_4)_3^{2-}$	$\log(\beta_3^{U(IV)}) = 21,5$ (cette étude)
$Pu^{4+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Pu(C_2O_4)^{2+}$	$\log(\beta_1^{Pu(IV)}) = 8,4$ (cette étude)
$Pu^{4+} + 2C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Pu(C_2O_4)_2 (aq)$	$\log(\beta_2^{Pu(IV)}) = 15,4$ (cette étude)
$Pu^{4+} + 3C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Pu(C_2O_4)_3^{2-}$	$\log(\beta_3^{Pu(IV)}) = 21,1$ (cette étude)
$UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(C_2O_4) (aq)$	$\log(\beta_1^{U(VI)}) = 6,09$ (cette étude)
$UO_2^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$	$\log(\beta_2^{U(VI)}) = 11,0$ (cette étude)

Tableau 27 : Récapitulatif des équilibres pris en compte pour le calcul des concentrations élémentaires des espèces en vue de l'établissement du diagramme de LIPPMANN pour les systèmes uranium(IV)-plutonium(III) et uranium(IV)-américium(III).

Les concentrations d'ions $C_2O_4^{2-}$ et U^{4+} sont déduites des équilibres de complexation de cet actinide :

$$\frac{\beta_2^{U(IV)}}{\beta_3^{U(IV)}} = \frac{[U(C_2O_4)_2]}{[U(C_2O_4)_3^{2-}]} \cdot [C_2O_4^{2-}] \quad \text{(III-33)}$$

$$[U^{4+}] = \frac{[U(C_2O_4)_2]}{\beta_2^{U(IV)} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2} = \frac{[U(C_2O_4)_3^{2-}]}{\beta_3^{U(IV)} \cdot [C_2O_4^{2-}]^3} \quad \text{(III-34)}$$

Etant donné la faible intensité du signal relatif au plutonium(IV), celui-ci n'a pas été retenu pour le calcul de la concentration d'ions oxalate.

Les différences interviennent au niveau des équations des bilans des espèces, le plutonium(IV) étant complexé par les ions $C_2O_4^{2-}$ (le degré de coordination est noté n'). Ainsi, il apparaît :

$$[H_2C_2O_4]_{TOT} = 0,15 + \frac{2,5}{1-x} \cdot s(U(IV)) + \frac{2,5}{x} \cdot s(Pu) \quad \text{(III-35)}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{TOT}} &= [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \\
 &\quad \sum_n n \cdot [\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{4-2n}] + \sum_{n'} n' \cdot [\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{n'}^{2-2n'}] + \sum_{n''} n'' \cdot [\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{n''}^{4-2n''}] \quad \text{(III-36)}
 \end{aligned}$$

La concentration d'ions oxonium est maintenant calculée en résolvant l'équation du second degré suivante :

$$\begin{aligned}
 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{Ka}_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2} \\
 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{TOT}} - \sum_n n \cdot [\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{4-2n}] - \sum_{n'} n' \cdot [\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{n'}^{2-2n'}] - \sum_{n''} n'' \cdot [\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{n''}^{4-2n''}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad \text{(III-37)}
 \end{aligned}$$

Enfin, le bilan relatif aux espèces liées à l'hydrazine se note maintenant :

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{TOT}} = 0,10 + \frac{0,6}{1-x} \cdot s(\text{U(IV)}) + \frac{0,6}{x} \cdot s(\text{Pu}) = [\text{N}_2\text{H}_5^+] + [\text{N}_2\text{H}_6^{2+}] \quad \text{(III-38)}$$

Cette égalité permet de calculer la concentration d'ions hydrazinium à l'équilibre :

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+] = \frac{\text{Kp}_1 \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{TOT}}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + \text{Kp}_1} \quad \text{(III-39)}$$

III.8. Calcul des variables et comparaison avec le modèle existant

Le tableau 28 reprend les valeurs des variables importantes calculées suivant les équations établies précédemment. Les données relatives au simulant sont rappelées dans le tableau 29.

An(III)	$\chi'_{\text{An(III),solide}}$	$\chi'_{\text{An(III),aq}}$	$\log(\Sigma\Pi_{\text{éq}})$
Pu	0,176 ± 0,008	1,00 ± 0,01	-21,75 ± 0,15
Am	0,214 ± 0,010	0,99 ± 0,01	-21,85 ± 0,15
Pu	0,594 ± 0,036	1,00 ± 0,01	-21,42 ± 0,15
Pu	0,876 ± 0,032	1,00 ± 0,01	-21,10 ± 0,15

Tableau 28 : Estimation des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-plutonium(III) et d'uranium(IV)-américium(III) de structure hexagonale par précipitation ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle de solubilité.

$\chi'_{\text{Nd,solide}}$	$\chi'_{\text{Nd,aq}}$	$\log(\Sigma\Pi_{\text{éq}})$
$0,220 \pm 0,016$	$0,99 \pm 0,01$	$-21,8 \pm 0,1$
$0,602 \pm 0,026$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,2 \pm 0,1$
$0,896 \pm 0,030$	$1,00 \pm 0,01$	$-21,1 \pm 0,1$

Tableau 29 : Rappel des variables calculées à partir des mesures expérimentales de solubilité d'oxalates mixtes d'uranium(IV)-néodyme(III) de structure hexagonale par précipitation ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour la mise en place du modèle de solubilité.

Pour une teneur de l'ordre de 10 % en cation trivalent ($\chi'_{\text{solide}} \approx 0,2$), le produit de solubilité total des trois systèmes comparés est du même ordre de grandeur. **Ces informations permettent de confirmer le choix du néodyme(III) comme un simulant adéquat de l'américium(III) et au plutonium(III).** Pour des fractions molaires de plutonium(III) et de néodyme(III) plus importantes, les valeurs de $\Sigma\Pi_{\text{éq}}$ se recourent de manière significative donnant un poids supplémentaire aux hypothèses de départ. La différence observée au niveau des concentrations totales de plutonium(III) et de néodyme(III) pour ces pourcentages élevés ne transparait donc plus au niveau du produit de solubilité total.

Ces points acquis pour des composés à base de plutonium(III) et d'américium(III) peuvent être comparés avec le modèle de LIPPMANN établi pour le système uranium(IV)-néodyme(III) dans le cas d'une solution solide idéale (figure 65).

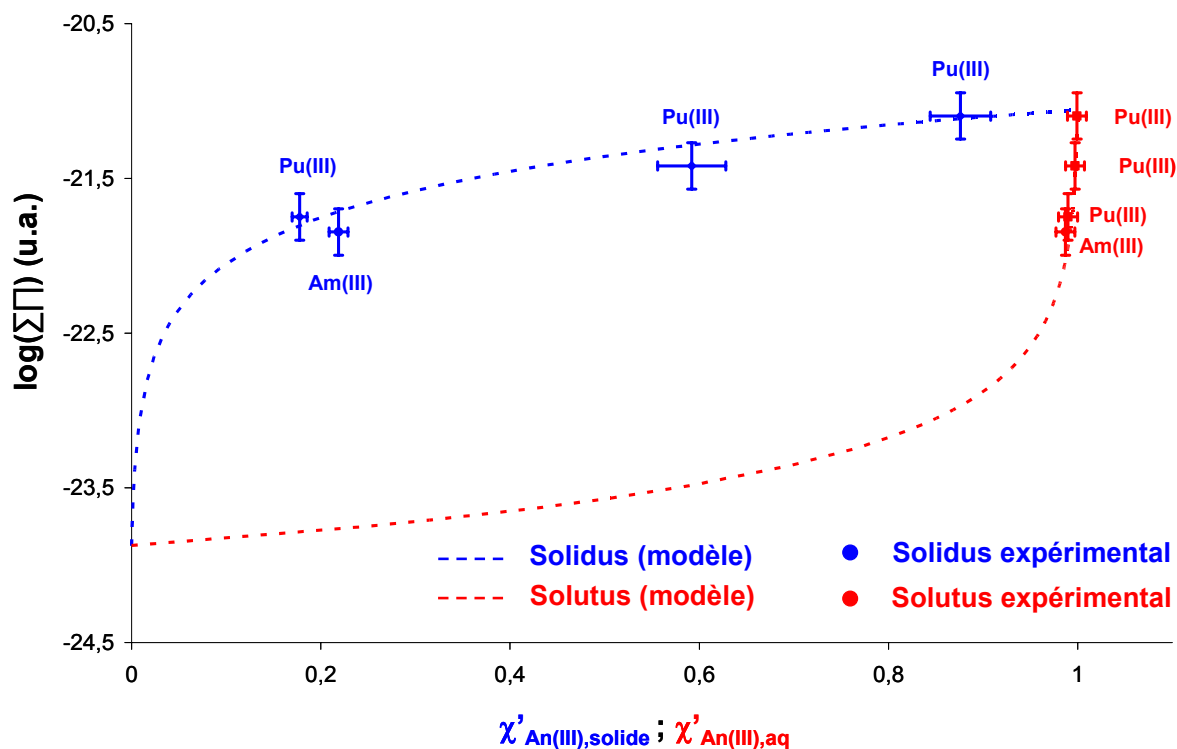


Figure 65 : Comparaison des modèles de solidus et solutus (cas de la solution solide idéale) avec les données expérimentales du diagramme de LIPPMANN pour la solution solide $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}An_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ ($An = Pu(III)$ et $Am(III)$) ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Cette représentation permet donc de conclure à l'extension possible du modèle choisi, établi à partir de la théorie de LIPPMANN pour la solution solide $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$, à des actinides tels que le plutonium(III) et l'américium(III).

IV. CONCLUSION

Dans les conditions chimiques de l'étude ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante), la solubilité de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ a été étudiée. A la suite de vérifications au niveau de la pureté cristalline des composés de référence et de leur composition exacte, un comportement original en solution a été observé. Ainsi, un « saut » de concentration a été mis en évidence pour des teneurs de cations trivalents approchant la limite de miscibilité de 50 %.

En raison de la non-congruence de l'interaction entre l'oxalate mixte et la phase aqueuse, la théorie de LIPPMANN a été utilisée afin de modéliser la solubilité de la solution

solide. A partir des équilibres mis en jeu dans le milieu d'étude (dont les constantes de réaction ont, pour la plupart, été estimées dans le chapitre II) et des analyses factorielles des spectres UV-visible, les concentrations de chaque espèce élémentaire ont été déduites. Ainsi, les variables caractéristiques du modèle de LIPPMANN telles que le produit de solubilité total (c'est-à-dire le produit de solubilité de la solution solide), la fraction molaire dans la solution solide et la fraction d'activité aqueuse ont pu être calculées. A partir des produits de solubilité des pôles purs de la solution solide et après avoir démontré l'idéalité de celle-ci, la validité du modèle a été vérifiée à partir des données expérimentales.

La même démarche analytique a été suivie pour le système d'intérêt applicatif $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Pu}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$ et a été étendue à l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Am}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5},n\text{H}_2\text{O}$. Des spécificités sont alors apparues pour le traitement des spectres UV-visible des systèmes uranium(IV)-plutonium(III) en raison du croisement des couples redox $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ et $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ et de l'apparition de complexes d'oxalate de plutonium(IV) en présence d'uranium(IV) et de plutonium(III). La comparaison des variables expérimentales avec le modèle de LIPPMANN proposé pour le système simulant a permis de valider l'utilisation de ce dernier et de le généraliser pour les oxalates mixtes uranium(IV)-actinide(III).

BIBLIOGRAPHIE

[CHA-05] B. Chapelet-Arab “Etude fondamentale des mécanismes réactionnels intervenant lors de la synthèse par co-conversion oxalique de composés oxyde à base d’actinides”, Thèse de doctorat de l’Université des Sciences et Technologie de Lille, 2005.

[GAR-09] G. Garaix “Etude de la structure et de la solubilité des oxalates mixtes $An^{IV}-Ln^{III}$ et $An^{IV}-An^{III}$ ”, Stage de Licence Professionnelle (sous la responsabilité de B. Arab-Chapelet et S. Costenoble), IUT de Montpellier 2, 2009.

[GLY-91] P.D. Glynn “MBSSAS: a computer code for the computation of Margules parameters and equilibrium relations in binary solid-solution aqueous-solution systems”, *Comput. Geosci.*, **17**, 907-966, 1991.

[GUG-37] E.A. Guggenheim “Theoretical basis of Raoult’s law”, *Trans. Faraday Soc.*, **33(1)**, 151-159, 1937.

[JIA-99] Z. Jia, D.W. Margerum “Kinetics and Mechanisms of the oxidation of hydrazinium ion ($N_2H_5^+$) by ICl and IBr ; Determination of the protonation constant of $N_2H_5^+$ ”, *Inorg. Chem.*, **38**, 5374-5378, 1999.

[KET-98] R. M. Kettler, D. J. Wesolowski, D.A. Palmer “Dissociation constants of oxalic acid in aqueous sodium chloride and sodium trifluoromethanesulfonate media to 175°C”, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 337-350, 1998.

[LIP-77] F. Lippmann “The solubility product of complex minerals, mixed crystals and three-layer clay minerals”, *N. Jb. Miner. Abh.*, **130(3)**, 243-263, 1977.

[LIP-80] F. Lippmann “Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems”, *N. Jb. Miner. Abh.*, **139(1)**, 1-25, 1980.

[THO-77] D.C. Thorstenson, L.N. Plummer “Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesia calcites”, *Am. Jour. Science*, **277(11)**, 1203-1223, 1977.

Conclusion et Perspectives

Dans le cadre des programmes de R&D associés au développement de nouveaux concepts de traitement du combustible usé, ce travail avait pour objectifs la détermination et la modélisation de la solubilité de l'oxalate mixte de structure hexagonale $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Pu}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$, précurseur de la solution solide oxyde $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ destinée à la fabrication de combustible MOX. Cette étape essentielle lance le projet global de modélisation de cette opération dite de coconversion oxalique intégrant des données thermodynamiques (objet de la présente étude), cinétiques et hydrodynamiques.

La modélisation de l'étape de précipitation oxalique de mélanges d'actinides consiste à obtenir la distribution granulométrique du coprécipité et s'appuie ainsi sur la détermination des lois des cinétiques de nucléation et de croissance cristallines. La variable principale de ces lois est la force motrice de la coprécipitation : la sursaturation. Cette fonction est définie par l'écart du système par rapport à son état d'équilibre thermodynamique. Le calcul de la sursaturation repose donc sur une évaluation précise de cet état thermodynamique, évaluation liée expérimentalement à la solubilité du solide coprécipité et thermodynamiquement à la loi d'action de masse au travers du produit de solubilité.

Ce travail s'est orienté autour de trois parties principales, chacune apportant différents éléments – théoriques, expérimentaux, conceptuels – indispensables à cette première étape de la modélisation de la coprécipitation de la solution solide oxalate.

La première partie de cette étude a consisté en un bilan de l'état des connaissances relatives aux considérations thermodynamiques spécifiques aux solutions solides ainsi qu'aux actinides.

Dans un premier temps, la synthèse bibliographique a permis d'analyser les **concepts thermodynamiques liés aux réactions de coprécipitation**. Etant donné l'originalité des solutions solides dont la composition n'est pas figée, l'écriture de la loi d'action de masse a dû être revue. Ainsi, il a été démontré que la description thermodynamique d'un équilibre entre une phase aqueuse et une solution solide s'appuie sur deux équations correspondant aux **produits de solubilité des pôles purs du coprécipité**. Afin de rendre compte de l'évolution du produit de solubilité en fonction de la composition de la solution solide, le **produit de**

solubilité total ΣII a été introduit. Cette nouvelle variable de solubilité, définie par LIPPMANN, est exprimée en fonction de la composition de la solution solide à partir des concentrations en solution des constituants élémentaires du coprécipité. Deux modèles ont été recensés dans la littérature pour l'évaluation expérimentale du produit de solubilité total. Leur recours dépend du type d'interaction entre la solution solide et la phase aqueuse (congruente ou non).

Dans un second temps, les similarités de comportement dans la solution solide ou en phase aqueuse entre les lanthanides(III) et les actinides(III) ont été revues. Etant donné les contraintes liées à la radiotoxicité des actinides, une majeure part de l'étude a été orientée vers le couple uranium(IV)-néodyme(III) pour simuler le mélange uranium(IV)-plutonium(III). L'intérêt du néodyme tient aussi en des raisons pratiques de par ses propriétés colorimétriques qui le rendent facilement détectable et quantifiable par spectrophotométrie UV-visible, technique analytique de choix pour ces travaux.

La seconde partie de ce travail a consisté en des **acquisitions expérimentales préliminaires et en leur interprétation pour la détermination des mesures de solubilité de la solution solide de structure hexagonale**.

Les conditions chimiques de l'étude ont été préalablement définies. Cet aspect s'est révélé crucial car la justesse des mesures de solubilité dépend de la stabilité de la solution solide hexagonale $(N_2H_5, H_3O)_{1+x}U(IV)_{1-x}Nd(III)_x(C_2O_4)_{2,5,n}H_2O$. Les caractérisations structurales des oxalates par diffraction des rayons X ainsi que les différentes quantifications des solutions par spectrophotométrie UV-visible ont permis de dégager les conditions de milieu les plus adéquates ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).

Un intérêt particulier a également été porté sur la **caractérisation de la solution en équilibre avec le coprécipité**, c'est-à-dire l'identification de tous les équilibres intervenant classiquement ou de manière plus inattendue au niveau du système étudié. Si une analyse bibliographique a permis de consolider les données disponibles sur les équilibres acide-base de l'acide oxalique et de l'hydrazine ainsi que sur les constantes de complexation du néodyme avec les ions oxalate, cette revue a été complétée par des acquisitions expérimentales. En raison de modifications spectrales observées suite à la complexation de l'uranium (aux degrés d'oxydation IV et VI) et du plutonium(IV) avec les ions $C_2O_4^{2-}$, le recours à la chimométrie a été nécessaire. Outre l'évaluation des spectres UV-visible étalons des différentes espèces, les constantes de complexation apparentes (relatives aux conditions de l'étude) ont été dégagées

dans le but de déterminer les concentrations des espèces élémentaires lors des mesures de solubilité.

La troisième partie de cette étude a visé à **déterminer la solubilité de l'oxalate mixte et à modéliser le « produit de solubilité » de la solution solide**. Les mesures de solubilité ont été effectuées par précipitation et dissolution pour différentes compositions allant de $x = 0$ à $x = 0,5$ (domaines limites d'existence de la solution solide). Dans les deux cas, la méthodologie a reposé sur un contrôle strict de la phase solide. La stabilité de la phase hexagonale (vérifiée par diffraction des rayons X) ainsi que la constance de la composition (déterminée par dissolution totale de l'oxalate mixte en milieu acide nitrique) ont été systématiquement vérifiées. A partir des mesures de composition, la formule théorique $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ a été déterminée, illustrant que la compensation de charge se fait exclusivement par les ions oxonium au fur et à mesure de l'incorporation de néodyme(III) dans la solution solide.

Le comportement en solution de l'oxalate mixte est caractérisé par des propriétés originales principalement marquées par un « saut » de concentration du néodyme(III) lorsque la valeur de x s'approche de la limite de miscibilité de 0,5. Il a ainsi été démontré que l'interaction entre la solution solide et la phase aqueuse n'est pas congruente, impliquant le recours à la théorie de LIPPMANN pour la modélisation. A partir des équations régissant les différents équilibres et des données de spéciation acquises par l'analyse factorielle des spectres UV-visible, le produit de solubilité total ΣII a été calculé pour chaque composition. Ces valeurs ont permis de valider le modèle thermodynamique qui s'appuie sur les produits de solubilité des pôles purs définis comme étant $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4}U(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ et $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,9}U_{0,5}Nd_{0,5}(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$. En outre, **l'idéalité de la solution solide a été caractérisée.**

Ce modèle a été étendu aux systèmes impliquant des actinides(III). Des mesures de solubilité de la solution solide hexagonale d'intérêt $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U(IV)_{1-x}Pu(III)_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$ ont été effectuées ainsi que celle de $(N_2H_5)_{0,6}(H_3O)_{0,4+x}U(IV)_{1-x}Am(III)_x(C_2O_4)_{2,5},nH_2O$. Le même comportement original vis-à-vis du saut de concentration du plutonium(III) près de la limite de miscibilité a été observé. Une singularité découle, pour ces systèmes, des réactions de complexation entre les différents éléments au degré d'oxydation IV et VI qui ont entraîné en solution « un croisement de potentiel » entre les couples Pu^{4+}/Pu^{3+} et UO_2^{2+}/U^{4+} illustré par la présence conjointe de plutonium(IV) et d'uranium(IV) (sous leur forme complexée) en solution. La comparaison

des données du produit de solubilité total (extraites de l'analyse factorielle des spectres UV-visible) avec le modèle établi pour le simulant à base d'uranium(IV) et de néodyme(III) a permis de valider les équations pour l'évaluation de la solubilité de la solution solide d'intérêt à base d'uranium(IV) et de plutonium(III).

Cette étude a ainsi conduit, conformément aux objectifs fixés, à la mise à disposition de données de base pour l'évaluation de la solubilité de la solution solide oxalate de structure hexagonale obtenue lors de l'étape de coconversion oxalique de l'uranium(IV) et du plutonium(III). De plus, la méthode analytique mise en place, qui repose sur une spéciation directe des actinides en solution à partir des spectres UV-visible, pourrait être utilisée pour une analyse en ligne des eaux mères oxaliques afin, par exemple, d'effectuer un suivi des concentrations des actinides lors des opérations industrielles.

Cependant, d'autres voies restent encore à explorer pour une modélisation complète de l'opération de coconversion oxalique.

L'objectif principal de cette étude visait à l'acquisition des données thermodynamiques pour le calcul de la sursaturation. La définition de la sursaturation pour des solutions solides n'est cependant pas établie de manière unanime dans la littérature. De plus, aucune acquisition expérimentale n'a permis, à l'heure actuelle, de vérifier chaque concept de définition. Des études seront ainsi incontournables afin de conforter l'expression choisie pour la sursaturation des oxalates mixtes d'uranium(IV) et de plutonium(III). A partir de cette expression, les lois mathématiques des cinétiques de nucléation et de croissance cristallines pourront être déduites et incorporées dans les codes en cours de construction.

Le modèle décrit au cours de ce travail est établi à partir de conditions chimiques de précipitation précises. Une application de ce modèle, pour d'autres conditions expérimentales, pourraient présenter un intérêt notable. L'étude de l'évolution des constantes de complexation et/ou des spectres UV-visible en fonction de la force ionique permettrait assurément de donner plus de flexibilité au modèle vis-à-vis d'ajustement des conditions industrielles.

Annexe 1 : Modèles relatifs aux calculs des coefficients d'activité en solution

Le calcul des activités des espèces en solution est essentiel pour une description précise des systèmes chimiques. D'un point de vue théorique, l'activité a_i d'une espèce i en solution est reliée à la concentration de cette dernière notée C_i (grandeur obtenue expérimentalement) par le coefficient d'activité $\gamma(i)$ selon la relation suivante :

$$a_i = \gamma(i).C_i \quad (\text{AI-1})$$

Dans les solutions infiniment diluées, ce coefficient d'activité est proche de 1, la solution est alors considérée comme idéale. Néanmoins, d'un point de vue pratique, ce cas ne se présente pas en raison des différentes interactions entre les espèces en solution. Le calcul des coefficients d'activité, s'il est donc essentiel pour la description et la modélisation des systèmes chimiques, se révèle être relativement compliqué étant donné les multiples interactions qui existent dans les solutions concentrées. Les modèles présentés ici correspondent aux théories les plus couramment usitées dans la littérature.

Les méthodes les plus simples pour calculer les coefficients d'activité sont inspirées de la théorie de **DEBYE-HÜCKEL**.

La théorie de DEBYE-HÜCKEL prend en considération les interactions au moyen d'expressions algébriques qui permettent de calculer des valeurs approximatives des coefficients d'activité ionique en fonction d'une grandeur I appelée "**force ionique**" qui est définie par :

$$I = 0,5 \times \sum_i z_i^2 C_i \quad (\text{AI-2})$$

Cette expression correspond à la somme étendue à tous les ions présents, de charge z_i et de concentration C_i .

Dans cette théorie, seules les interactions coulombiennes à faibles distances sont prises en considération avec des ions pris comme étant ponctuels. Ainsi :

$$\log \gamma_i = -A_{DH} z_i^2 \sqrt{I} \quad (\text{AI-3})$$

A_{DH} correspond à la constante de DEBYE-HÜCKEL. Ce modèle n'est cependant valable que pour de très faibles valeurs de forces ioniques ($I < 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$).

En tenant compte de la dimension des ions, la théorie conduit à l'expression plus complète :

$$\log\gamma_i = -A_{\text{DH}} z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (\text{AI-4})$$

où a est un paramètre dimensionnel de l'ion, correspondant à la distance minimale d'approche d'un autre ion. Le coefficient B a pour valeur $0,33 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ en solution aqueuse à 25°C. Lorsque la valeur de a est de l'ordre de 0,3 nm, le produit Ba est proche de 1, menant ainsi à l'expression simplifiée :

$$\log\gamma_i = -A_{\text{DH}} z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{AI-5})$$

D'autres modèles existent dans la littérature quand la force ionique du milieu augmente (au-delà de 1 mol.L⁻¹). Par exemple, la méthode de BROMLEY [BRO-73] (utilisée jusqu'à des concentrations à 6 mol.L⁻¹) donne :

$$\log\gamma_i = -A_{\text{DH}} z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (\text{AI-6})$$

Le terme F_i correspond à une expression des interactions qui doit se calculer pour chaque espèce ionique :

$$F_i = \sum_j B_{ij} z_j^2 C_j \quad (\text{AI-7})$$

Dans la somme ci-dessus, l'indice j symbolise tous les ions de charge opposée à celle de i et C_j sa concentration. De plus :

$$z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2} \text{ et } B_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6B) |z_i z_j| I}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|}\right)^2} + BI \quad (\text{AI-8})$$

B est ici un paramètre caractéristique de l'ion qui ne dépend que de la température. Des tables, établies par BROMLEY, existent reprenant les valeurs de B pour les différents ions.

Dans le domaine du nucléaire, l'approche de PITZER ([PIT-73a], [PIT-73b]) est de plus en plus utilisée. Ce modèle semi-empirique permet de calculer les coefficients d'activité pour des solutions présentant des forces ioniques élevées. En effet, pour des concentrations importantes, les interactions à longues distances (électrostatiques) caractérisées par le modèle de DEBYE-HÜCKEL ne permettent plus d'être corrélées avec justesse, à partir d'un calcul simple, aux coefficients d'activité. PITZER a alors défini des termes supplémentaires (expansion de type viriel) pour prendre en compte les interactions à courtes distances.

Pour un électrolyte, le coefficient d'activité d'un cation M en solution avec des anions a , selon les relations de PITZER, est donné par :

$$\ln \gamma_M = z_M^2 \times F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\varphi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Ma'a}) + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + |Z_M| \sum_M \sum_a m_M m_a C_{Ma} \quad (\text{AI-9})$$

z est défini comme la charge du cation et m la molalité de l'espèce. Le terme F correspond à une expression modifiée de la formule de DEBYE-HÜCKEL (caractérisée par la constante A_{DH}):

$$F = -A_{DH} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right] \quad (\text{AI-10})$$

B_{Ma} est défini par PITZER comme une expansion au viriel de la force ionique :

$$B_{Ma} = \beta_{Ma}^{(0)} + \beta_{Ma}^{(1)} \times g(\alpha\sqrt{I}) + \beta_{Ma}^{(2)} \times g(\alpha\sqrt{I}) \quad (\text{AI-11})$$

La fonction mathématique g est du type :

$$g(\alpha\sqrt{I}) = \frac{2[1 - (1 + \alpha \times \sqrt{I}) \times \exp(-\alpha \times \sqrt{I})]}{(\alpha \times \sqrt{I})^2} \quad (\text{AI-12})$$

Les termes $\beta_{Ma}^{(n)}$ sont des paramètres indépendants de la force ionique et α est une constante.

Le second coefficient du viriel φ rend compte des interactions entre deux ions de même charge. Il peut être calculé à partir d'une approche numérique proposée par PITZER [PIT-91].

C_{Ma} correspond au troisième coefficient du viriel qui symbolise un paramètre d'interaction entre deux espèces identiques et une troisième de signe différent. Le plus souvent négligeable, il se calcule de la manière suivante :

$$C_{Ma} = \frac{3 \times C_{Ma}^\varphi}{2} \quad (\text{AI-13})$$

Le terme C_{Ma}^φ est indépendant de la force ionique. Enfin, $\psi_{Maa'}$ représente le paramètre d'interaction entre trois espèces différentes (également indépendant de la force ionique).

Si l'utilisation du modèle de PITZER a donné des résultats probants notamment pour la modélisation des constantes de complexation en fonction de la force ionique [CHO-96], elle requiert la connaissance de l'ensemble des paramètres d'interaction entre les espèces présentes en solution.

BIBLIOGRAPHIE

[BRO-73] L.A. Bromley "Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions", *AIChE J.* **19(2)**, 313-320, 1973.

[CHO-96] G.R. Choppin, J-F. Chen "Complexation of Am(III) by oxalate in NaClO₄ media", *Radiochim. Acta*, **74**, 105-110, 1996.

[PIT-73a] K.S. Pitzer "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations", *J. Phys. Chem.*, **77(2)**, 268-277, 1973.

[PIT-73b] K.S. Pitzer, G. Mayorga "Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent", *J. Phys. Chem.*, **77(19)**, 2300-2308, 1973.

[PIT-91] K.S. Pitzer "Activity coefficients in electrolyte solutions", *CRC Press*, Boca Raton, FL, 1991.

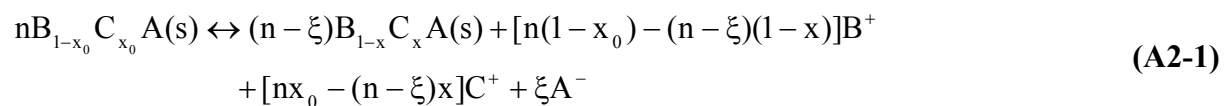
Annexe 2 : Principe de la théorie unifiée de Königsberger et Gamsjäger

Dans le but de concilier les notions à l'origine des propriétés thermodynamiques des solutions solides, KÖNIGSBERGER et GAMSJÄGER [KON-87] ont établi une théorie dite **unifiée**. Cette théorie a été mise en place afin de concilier certaines contradictions entre les deux modèles principaux pour la description de la solubilité des solutions solides : le modèle de LIPPMANN et le modèle de THORSTENSON et PLUMMER.

En effet, LIPPMANN [LIP-77] a décrit un équilibre de coprécipitation à l'équilibre thermodynamique à partir des produits de solubilité des pôles de la solution solide. Par cette définition, LIPPMANN répond aux critères vis-à-vis de la loi d'action de masse de coprécipitation [VIT-08]. En raison de restrictions cinétiques, THORSTENSON et PLUMMER [THO-77] ont constaté que l'atteinte d'un état d'équilibre thermodynamique est difficile sur l'échelle des temps expérimentaux. Afin de dégager les données thermodynamiques nécessaires pour une modélisation des phénomènes, THORSTENSON et PLUMMER ont déduit qu'il était possible d'évaluer des grandeurs thermodynamiques à partir des caractéristiques du système à un état métastable de saturation stoechiométrique. Ainsi, si la dissolution de la solution solide se réalise de manière congruente, l'atteinte d'un état métastable permet, par des fonctions mathématiques adaptées, de revenir aux propriétés thermodynamiques de la solution solide.

LIPPMANN s'est toujours opposé à la possibilité d'établir les propriétés de la solution solide à l'équilibre thermodynamique à partir d'un état métastable de saturation stoechiométrique. C'est pourquoi, KÖNIGSBERGER et GAMSJÄGER ont tenté d'accorder ces deux théories.

Pour une solution solide du type $(B_{1-x}C_x)A$, la réaction de dissolution de n moles peut s'écrire de la manière suivante :



ξ correspond à l'avancement de la réaction. Dans ce cas, aucune limitation n'est faite sur la composition de la phase solide (c'est-à-dire que sa composition est libre d'évoluer). Ainsi, la proportion de C dans la solution solide passe de x_0 à x .

La notion d'équilibre chimique est liée à la grandeur d'énergie libre de GIBBS G qui s'écrit classiquement, pour toutes les espèces i du système, à température et pression constantes:

$$G = \sum_i n_i \cdot \mu(i) \quad (\text{A2-2})$$

En considérant la solution solide comme un mélange des pôles purs, l'énergie libre de GIBBS s'écrit :

$$G = (n - \xi) \cdot [(1 - x) \cdot \mu(\text{BA})_s + x \cdot \mu(\text{CA})_s] + \\ [n(1 - x_0) - (n - \xi)(1 - x)] \cdot \mu(\text{B}^+) + [nx_0 - (n - \xi)x] \cdot \mu(\text{C}^+) + \xi \cdot \mu(\text{A}^-) \quad (\text{A2-3})$$

Le terme s fait référence ici à la solution solide. A l'équilibre, pour une température et une pression constante, cette fonction atteint un minimum. Cela revient à écrire :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_x d\xi + \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_\xi dx = 0 \quad (\text{A2-4})$$

Le calcul des deux dérivées pour la réaction de dissolution donne :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_x = [(1 - x) \cdot \mu(\text{B}^+) + x \cdot \mu(\text{C}^+) + \mu(\text{A}^-)] - [(1 - x) \cdot \mu(\text{BA})_s + \mu(\text{CA})_s] \\ \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_\xi = (1 - \xi) \cdot [\mu(\text{CA})_s - \mu(\text{BA})_s - (\mu(\text{C}^+) - \mu(\text{B}^+))] \quad (\text{A2-5})$$

Dans ces expressions, on reconnaît les potentiels chimiques des pôles purs en solution qui sont définis par les équations suivantes :

$$\mu(\text{BA})_{\text{aq}} = \mu(\text{B}^+) + \mu(\text{A}^-) \text{ et } \mu(\text{CA})_{\text{aq}} = \mu(\text{C}^+) + \mu(\text{A}^-) \quad (\text{A2-6})$$

L'équation A2-4 devient alors :

$$[(1 - x) \cdot (\mu(\text{BA})_{\text{aq}} - \mu(\text{BA})_s) + x \cdot (\mu(\text{CA})_{\text{aq}} - \mu(\text{CA})_s)] d\xi \\ + (1 - \xi) [(\mu(\text{BA})_{\text{aq}} - \mu(\text{BA})_s) - (\mu(\text{CA})_{\text{aq}} - \mu(\text{CA})_s)] dx = 0 \quad (\text{A2-7})$$

La dernière formule peut être satisfaite pour deux conditions particulières. Tout d'abord, à l'équilibre thermodynamique (selon la définition de LIPPMANN), comme ξ et x sont libres de varier, il faut que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_x = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_\xi = 0 \quad (\text{A2-8})$$

Pour que cette relation soit vérifiée, il est indispensable, suivant l'équation A2-7, que les potentiels des pôles purs de la phase solide soient égaux dans la phase aqueuse et dans la phase solide (c'est-à-dire que $\mu(\text{BA})_{\text{aq}} = \mu(\text{BA})_{\text{s}}$ et $\mu(\text{CA})_{\text{aq}} = \mu(\text{CA})_{\text{s}}$). Cette égalité est caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre une solution solide et une phase aqueuse tel que l'a défini LIPPMANN.

Ensuite, si un état de saturation stoechiométrique (définition de THORSTENSON et PLUMMER) est atteint, cela signifie que la dissolution est congruente. En d'autres termes, la composition de la phase solide reste constante ($dx = 0$ en raison de restrictions cinétiques) pendant que la réaction de dissolution continue à se produire ($d\xi \neq 0$). Dans l'équation A2-7, la relation n'est vérifiée que si :

$$(1-x) \cdot (\mu(\text{BA})_{\text{aq}} - \mu(\text{BA})_{\text{s}}) + x \cdot (\mu(\text{CA})_{\text{aq}} - \mu(\text{CA})_{\text{s}}) = 0 \quad (\text{A2-9})$$

Cette équation peut s'écrire également :

$$(1-x) \cdot (\mu(\text{BA})_{\text{aq}}) + x \cdot (\mu(\text{CA})_{\text{aq}}) = (1-x) \cdot (\mu(\text{BA})_{\text{s}}) + x \cdot (\mu(\text{CA})_{\text{s}}) \quad (\text{A2-10})$$

Cette égalité peut également se représenter suivant les expressions des énergies libres de GIBBS du composé $(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)\text{A}$ dans la solution solide $(G_{\text{sol}})_{\text{s}}$ et dans la phase aqueuse $(G_{\text{sol}})_{\text{aq}}$:

$$(G_{\text{sol}})_{\text{s}} = (G_{\text{sol}})_{\text{aq}} \quad (\text{A2-11})$$

Ainsi, cette équation est représentative de l'équilibre caractérisant la réaction de dissolution congruente tel que l'ont défini THORSTENSON et PLUMMER.

En conclusion, KÖNIGSBERGER et GAMSJÄGER ont démontré que les conditions d'équilibre d'une réaction de dissolution d'une solution solide se vérifient, que cela soit pour le modèle de LIPPMANN ou de THORSTENSON et PLUMMER. A partir de cette démonstration, les auteurs ont donc souhaité illustrer la possibilité théorique de caractériser un état d'équilibre thermodynamique à partir d'un état métastable de saturation stoechiométrique.

BIBLIOGRAPHIE

[KON-87] E. Königsberger, H. Gamsjäger “Solid-solute phase equilibria in aqueous solution I. Solubility constant and free enthalpy of formation of huntite”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 785-790, 1987.

[LIP-77] F. Lippmann “The solubility product of complex minerals, mixed crystals and three-layer clay minerals”, *N. Jb. Miner. Abh.*, **130(3)**, 243-263, 1977.

[THO-77] D.C. Thorstenson, L.N. Plummer “Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesia calcites”, *Am. Jour. Science*, **277(11)**, 1203-1223, 1977.

[VIT-08] P. Vitorge “Law of mass action for co-precipitation”, Rapport CEA, **CEA-R-6193**, 2008.

Annexe 3 : Matériels et méthodes expérimentales

DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA POUDRE

La diffraction des rayons X par la poudre est utilisée afin de réaliser les caractérisations structurales des échantillons étudiés. Le rayonnement monochromatique est produit par une anticathode de cuivre (tension : 40 kV ; intensité : 40 mA) à une longueur d'onde de 1,5418 Å correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre. Les diagrammes sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance avec un détecteur « BRUKER LYNX EYE ». Chaque échantillon est analysé suivant un intervalle de l'ordre de $0,02^\circ$ (en 2θ) et sur une gamme angulaire définie entre 5° et 40° . Pour chaque angle de comptage, le temps de mesure est fixé à 0,5 secondes.

Dans le cas des échantillons à base d'uranium, le produit (30 mg) est déposé, sous sorbonne, sur un monocristal de silicium et lissé avec une plaque de verre afin de rendre la surface la plus plane possible. Ce monocristal est ensuite recouvert d'un dôme couteau étanche (non diffractant) pour éviter la dispersion de la poudre puis placé sur un porte échantillon pour l'analyse.

La préparation des échantillons à base de plutonium et d'américium se fait en boîte à gants. La poudre (20 mg) est d'abord mélangée avec du silicium (NIST 640b) qui sert d'étalon interne afin de positionner les pics de la structure étudiée par rapport à ceux de cet étalon interne. Ce mélange est ensuite versé dans un microtube contenant de la colle et de l'acétone utilisés afin d'éviter la dispersion de la matière radioactive. L'échantillon est alors étalé sur l'assiette métallique servant pour l'analyse par diffraction des rayons X. Une fois sec, l'ensemble est transféré sous une sorbonne afin de placer la plaque métallique sur le porte échantillon.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage est choisie pour étudier la morphologie et la taille des poudres synthétisées. Un prélèvement d'environ 0,2 mg de poudre est réalisé et déposé sur une pastille en carbone pré collée sur un porte échantillon type MEB en laiton. Par pulvérisation, une métallisation de l'échantillon avec de l'or est effectuée afin d'améliorer la conductivité des échantillons.

Les clichés sont enregistrés à l'aide d'un MEB JEOL 5600 LV. La tension d'accélération est réglée entre 5 et 20 kV. La distance de travail est fixée à 10 mm.

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Cette technique analytique est une méthode de choix dans le cadre de la détection et de la quantification des actinides à leurs différents degrés d'oxydation. Afin d'augmenter l'intensité des pics, des cuves optiques (en quartz de marque HELLMA) à trajet optique variable sont utilisées (4 cm pour les échantillons en boîte à gants et 5 cm pour les échantillons sous sorbonne). Dans tous les cas, un spectrophotomètre VARIAN CARY 6000i est utilisé en suivant les réglages suivants :

- La vitesse de balayage est de 300 nm.min⁻¹,
- L'intervalle de mesure est de 0,5 nm,
- La largeur de la fente est de 1,5 nm,
- Le domaine spectral est de 350 – 900 nm.

Dans le cas des échantillons sous sorbonne, la ligne de base est déterminée à partir d'une solution d'acide nitrique 1 mol.L⁻¹ par rapport à une cuve référence acide nitrique 1 M pour la mesure du 100 % puis à partir d'une cuve noire pour la mesure du 0 %. Pour les échantillons en boîte à gants, un atténuateur (utilisé pour améliorer la qualité du signal) de 1,5 mm est placé en position référence. La mesure du 0 % n'est pas réalisée dans ce cas. Le spectrophotomètre est relié au porte-cuve de la boîte à gants par un système de fibre optique de marque HELLMA. La longueur de ces fibres hors boîte à gants est de 10 mètres. Elles sont intégrées dans la boîte à gants par un système de passage étanche de type SMA pour atteindre

une longueur de 2 mètres en boîte à gants. A la fin du trajet, la fibre optique est reliée au porte-cuve de trajet optique variable à l'aide d'une connexion de type SMA-SMA.

METHODE DE DOSAGE

- **Dosage de l'uranium total (dosage de la solution mère)**

Le dosage est réalisé à partir d'un titrateur automatique METROHM TITRINO 716 DMS piloté à partir du logiciel TIAMO. L'électrode utilisée est une électrode indicatrice de potentiel en Pt combinée à une référence Ag|AgCl/KCl (KCl 3M) de marque METROHM.

Le principe du dosage potentiométrique de l'uranium total repose sur la réduction quantitative de l'U(VI) en U(IV) par $TiCl_3$. Après 10 minutes d'attente, une solution de nitrate ferrique est ajoutée en excès de telle sorte que l'uranium soit réduit totalement au degré d'oxydation IV avec un excès de Fe(II). Cet excès est dosé en retour par une solution de cérium(IV). Le volume équivalent est calculé à partir de la dérivée de la courbe de dosage.

- **Dosage de l'uranium total (mesure de solubilité de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$)**

Une autre méthode de dosage, plus pratique et rapide, est requise pour évaluer les concentrations d'uranium totales pour la validation des spectres étalons des complexes d'oxalate d'uranium(IV). Les solutions sont, avant tout, traitées par de l'eau oxygénée avant d'oxyder l'acide oxalique, les ions hydrazinium et l'uranium(IV). Cette méthode colorimétrique consiste alors à former un complexe violet entre l'uranium(VI) et l'arsenazo III (acide 3,6-bis[(2-arsonophenyl)-azo]-4,5-dihydroxy-2,7-naphtalène disulphonique) préalablement dilué dans une solution basique.

L'arsenazo III et l'analyte sont mélangés dans une solution dont l'acidité est de l'ordre de 3 mol.L^{-1} suite à l'ajout d'acide nitrique et d'acide sulfamique. Le dosage est effectué par spectrophotométrie UV-visible, le maximum d'absorption étant enregistré pour une longueur d'onde de 654,2 nm. A partir de la droite d'étalonnage préalablement établie, la concentration d'uranium totale est déduite.

- **Dosage de l'uranium(IV) (dosage de la solution mère)**

Ce dosage est effectué avec le même matériel que pour le dosage de l'uranium total par potentiométrie. Le principe du dosage repose sur la réaction rédox entre l'uranium(IV) et le cérium(IV) en présence d'acide sulfamique (pour la réduction de l'acide nitreux), d'un médiateur rédox Fe(III)/Fe(II) (solution de nitrate ferrique) car la cinétique entre l'uranium(IV) et le cérium(IV) est lente et de nitrate de sodium (pour l'élimination des ions hydrazinium). Le point équivalent est obtenu à partir de la dérivée de la courbe de dosage.

- **Dosage de l'acidité (dosage de la solution mère)**

L'estimation de l'acidité est effectuée sur les mêmes titrateurs automatiques. En revanche, c'est une électrode de pH de marque METROHM qui est utilisée pour ce dosage. La détermination de l'acidité libre est réalisée par titrage direct par une solution de soude en milieu oxalate d'ammonium (les ions oxalate permettent de complexer les cations uranium et d'éviter ainsi leur hydrolyse au cours du dosage).

- **Dosage de l'hydrazine**

Ce dosage est effectué pour doser les ions hydrazinium dans les solutions initiales avant la précipitation mais également pour estimer la teneur de ce cation monochargé dans le précipité oxalate. Dans le premier cas, la solution est diluée dans un mélange d'acide sulfamique et d'acide nitrique. Ensuite, un volume est prélevé afin de le faire réagir avec la diméthylamino-4-benzaldéhyde (DMAB). Un complexe jaune orangé est alors formé. Le maximum du pic d'absorption de ce complexe est mesuré par spectrophotométrie UV-visible ($\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$). A partir d'une droite d'étalonnage préalablement enregistrée, la concentration est déduite. Dans le cas des composés oxalate solides, la solution de dissolution est uniquement dissoute dans la DMAB avant son analyse.

Annexe 4 : Définitions des conditions de synthèse du pôle pur sans cation trivalent

Des études précédentes [CHA-05] ont montré que, dans le milieu choisi ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), la phase mixte hexagonale de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U(IV)}_{1-x}\text{Nd(III)}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ présente un **domaine de solution solide pour une valeur de x comprise entre 0 et 0,5**. La loi de Vegard, représentée sur la figure 30, en est une illustration. Au-delà de 0,5, le composé n'est plus monophasé et il se forme alors un mélange d'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,5}\text{U}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ et d'oxalate de néodyme décahydraté $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse bibliographique menée dans le premier chapitre de cette étude a mis l'accent sur les pôles purs de la solution solide c'est-à-dire $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,5}\text{U}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$. En effet, l'établissement d'un modèle de type LIPPMANN relève de la connaissance des produits de solubilité des extrémités des domaines de miscibilité. Néanmoins, si la formation du premier pôle cité ne pose pas de problème dans les conditions requises, la synthèse du composé $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ semble beaucoup moins accessible. En effet, les domaines de stabilité de cette phase n'étant pas clairement définis, le composé de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ n'a que rarement été obtenu monophasé.

Afin d'évaluer le produit de solubilité des pôles purs de la solution solide, il est donc essentiel d'optimiser les paramètres de synthèse de ce pôle pur sans cation trivalent et de mieux cerner le domaine de stabilité. Dans ce cadre, une démarche expérimentale, comprenant deux volets, est ainsi suivie.

- Dans une première étape, suite à la définition *a priori* des paramètres influençant la précipitation de ces oxalates, une étude paramétrique, associée à des caractérisations systématiques des solides obtenus (notamment par diffraction des rayons X sur poudre), est menée. Cette exploration générale, réalisée dans le laboratoire du SEPA de Bessines sur

Gartempe (AREVA NC), vise à identifier des pistes pour l'identification d'un domaine de conditions chimiques mieux ciblé.

- La seconde étape vise alors à la synthèse du pôle pur suivant les enseignements de la partie préliminaire.

- **Etude paramétrique**

Afin de définir les domaines de stabilité du pôle pur sans cation trivalent, différents facteurs ont été identifiés *a priori* comme pouvant avoir une influence sur la proportion et l'occurrence des phases. Ainsi, parmi les paramètres retenus (température, concentrations des réactifs, temps de séjour des poudres dans le réacteur...), deux d'entre eux sont décrits plus en détails ci-dessous étant donné leur importance :

- **La concentration d'ions hydrazinium** dans le milieu de précipitation,
- **L'excès oxalique.**

La figure 66 regroupe l'ensemble des diffractogrammes enregistrés lorsque la concentration d'ions hydrazinium varie de 0,0125 à 0,1 mol.L⁻¹.

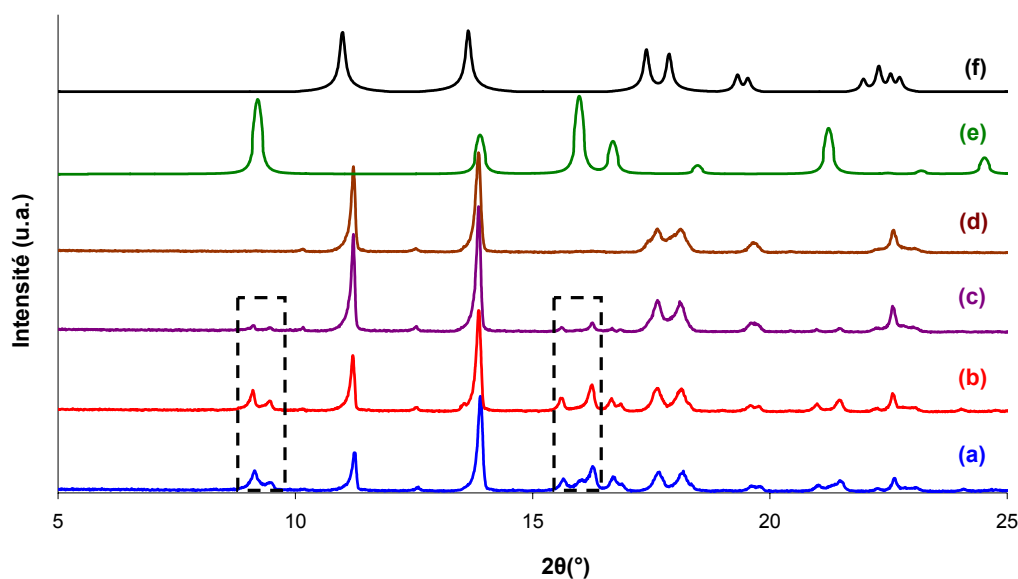


Figure 66 : Identification des phases cristallines formées pour différentes concentrations de nitrate d'hydrazinium ($[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) :
(a) $[N_2H_5^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[N_2H_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[N_2H_5^+] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$;
(d) $[N_2H_5^+] = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (e) l'oxalate mixte hexagonal ; (f) l'oxalate d'uranium hexahydraté $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Ces expériences démontrent clairement l'influence de la concentration d'ions hydrazinium sur la structure cristalline de la phase solide. En effet, lorsque la teneur de ce

cation monochargé est égale à $0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$, seule la phase $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est formée. Pour des valeurs supérieures à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, les pics représentatifs de la phase recherchée apparaissent sur les diagrammes. Ainsi, étant donné que la concentration d'uranium(IV) est maintenue constante pour ces expériences, **l'augmentation de la concentration d'ions hydrazinium favorise la stabilisation du pôle pur de la solution solide**. Outre les ions oxonium déjà présents dans le milieu de précipitation, une quantité suffisante de cations N_2H_5^+ doit donc être présente pour assurer sa formation. Cependant, ces diffractogrammes montrent que l'oxalate synthétisé n'est pas parfaitement hexagonal (pics encadrés de la figure 66). Le dédoublement des pics représentatifs de la phase d'intérêt met en évidence **une distorsion orthorhombique de la phase hexagonale quelle que soit la concentration d'ions hydrazinium**.

Deux expériences particulières ont été réalisées à un excès oxalique de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (contre $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) avec des concentrations d'ions hydrazinium de $0,025$ et $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Les diffractogrammes des poudres synthétisées sont comparés sur la figure 67.

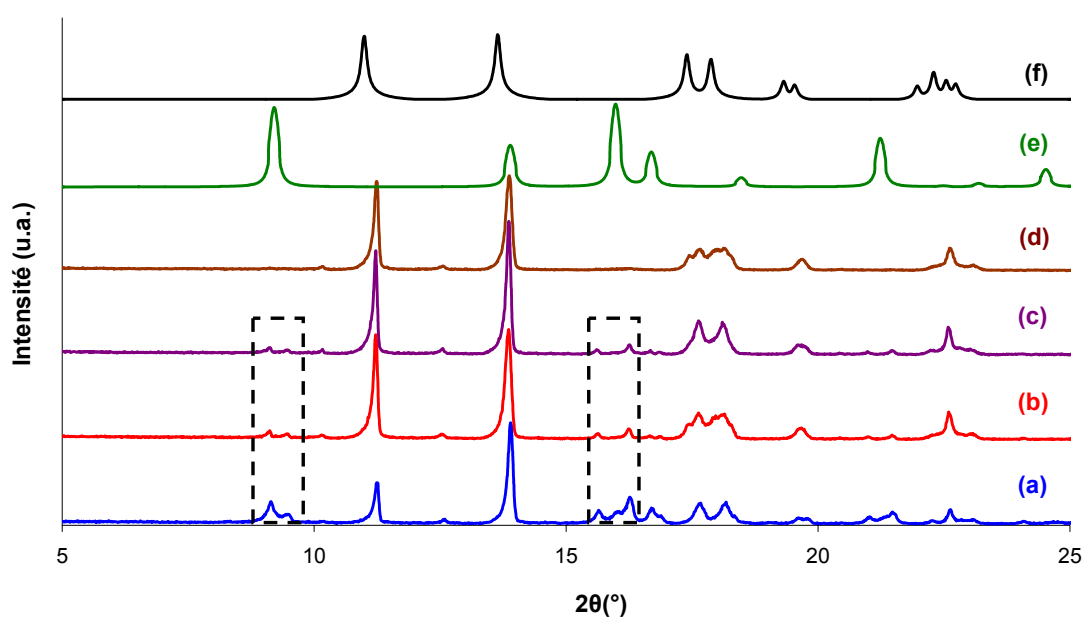


Figure 67 : Identification des phases cristallines formées pour différentes conditions chimiques de précipitation ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) : (a) $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (e) l'oxalate mixte hexagonal ; (f) l'oxalate d'uranium hexahydraté $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Les diagrammes représentés illustrent qu'une diminution de l'excès oxalique semble déstabiliser la phase $(N_2H_5, H_3O)U(C_2O_4)_{2,5}, nH_2O$ au profit de $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$. Cette constatation peut, de plus, être faite quelle que soit la concentration d'ions hydrazinium. Enfin, dans toutes les expériences menées, la phase d'intérêt présente toujours une distorsion orthorhombique (pics encadrés de la figure 67).

Afin de compléter ces résultats et tenter de les quantifier pour mettre en évidence des tendances sur les proportions des phases, les poudres ont été dissoutes en milieu nitrique concentré. Le but est ici de mesurer la teneur en ions hydrazinium dans la phase solide (et donc dans la solution de dissolution), celle-ci étant représentative de la quantité de pôle pur de la solution solide synthétisée. Il est alors nécessaire de supposer que le coefficient stoechiométrique relatif aux ions hydrazinium dans la solution solide est le même, élément apporté par de précédents travaux ([GRA-03], [CHA-05]). Ainsi, le nombre de mole d'hydrazine dans la phase solide par gramme d'oxalate est représenté en fonction de la concentration de $N_2H_5^+$ et de l'excès oxalique donnant une illustration de la quantité de pôle pur formée (figure 68).

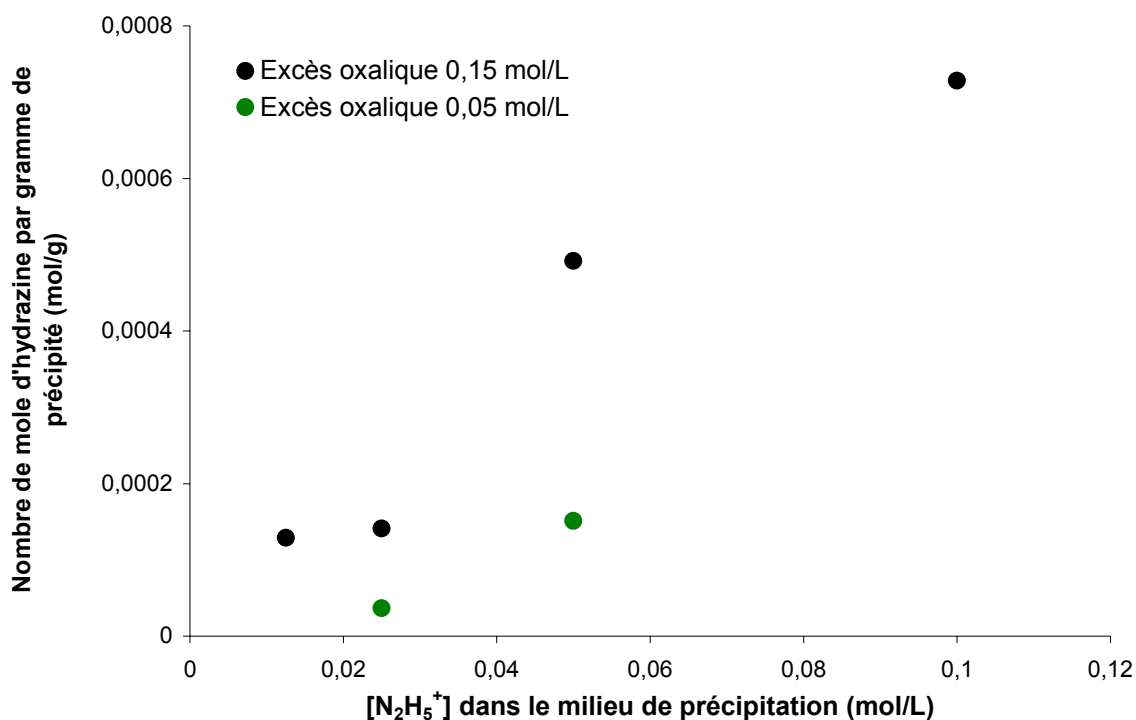


Figure 68 : Evolution de la proportion de la phase $(N_2H_5, H_3O)U(C_2O_4)_{2,5}, nH_2O$ en fonction de l'excès oxalique et de la concentration d'ions hydrazinium dans le milieu de précipitation.

D'un point de vue quantitatif, ce graphique exprime que **la proportion de pôle pur dans le mélange obtenu croît significativement avec la concentration d'ions hydrazinium dans le précipitateur**. De même, la teneur en $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ dans les poudres synthétisées augmente avec l'excès oxalique. Néanmoins, cela reste à relativiser car ces observations sont réalisées à partir d'une phase hexagonale présentant une légère distorsion orthorhombique. Cependant, ces composés étant proches d'un point de vue structural, il est plus que probable que les tendances observées soient respectées.

A partir de l'interprétation de ces résultats, trois pistes exploratoires peuvent être proposées pour une synthèse du pôle pur de la solution solide sans cation trivalent. En effet, dans les conditions de milieu définies, l'oxalate d'uranium $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,6}\text{H}_2\text{O}$ reste systématiquement obtenu. **Le composé recherché de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ peut apparaître dans des proportions variables en fonction de l'excès oxalique et de la concentration d'ions hydrazinium**. Il a été démontré que l'augmentation de ces deux paramètres favorise significativement la formation du pôle pur. Néanmoins, **celui-ci présente invariablement une distorsion orthorhombique**.

- **Stabilisation du pôle pur de la solution solide**

Suite aux différentes conclusions tirées de ces essais de précipitation, des pistes d'amélioration ont été testées sur l'installation ATALANTE visant à la stabilisation du pôle pur $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ sous sa structure purement hexagonale (c'est-à-dire sans distorsion orthorhombique).

L'une des pistes envisagés pour l'obtention d'une phase strictement hexagonale s'est tournée vers **la purification de la solution d'uranium(IV)**. En effet, il est apparu probable que la formation d'oxalate orthorhombique est due à la présence de constituants minoritaires non identifiées. Ces espèces pourraient alors favoriser la cristallisation de l'oxalate suivant une structure orthorhombique préférentiellement.

La solution d'uranium(IV) est alors purifiée sur résine échangeuse d'ions (DOWEX® AG MP1) éliminant, par ailleurs, une majeure partie de l'uranium(VI) résiduel (figure 69).

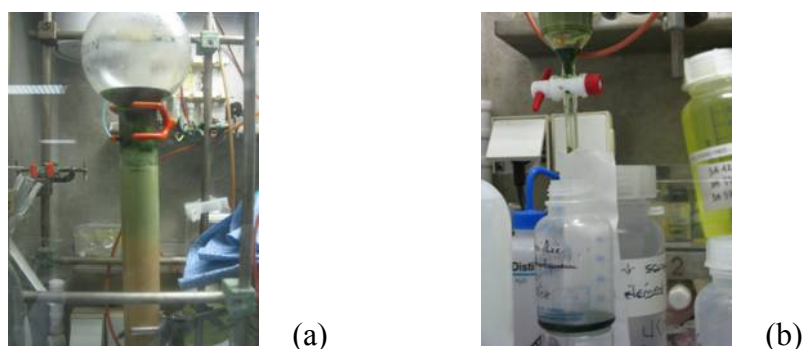


Figure 69 : Dispositif expérimental pour la purification de la solution d'uranium(IV) (a) élution de la solution d'uranium(IV) le long de la colonne ; (b) récupération de cette solution purifiée après lavage.

Afin de vérifier le rôle de la purification sur la structure du composé synthétisé, deux essais de précipitation supplémentaires sont réalisés dans les mêmes conditions chimiques. Dans un premier cas, la solution initiale d'uranium(IV) est utilisée et dans le second cas, la solution purifiée. Les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre sont donnés sur la figure 70.

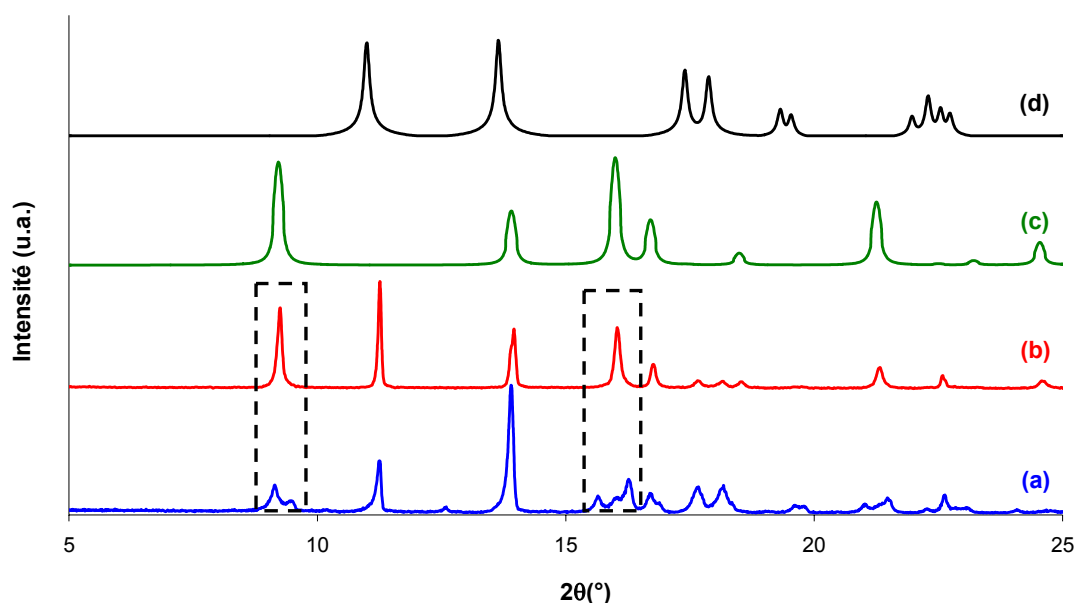


Figure 70 : Identification des phases cristallines formées ($[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[N_2H_5^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2C_2O_4]_{exc} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) avec (a) la solution initiale d'uranium(IV) ; (b) avec la solution d'uranium(IV) purifiée sur colonne par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (c) l'oxalate mixte hexagonal ; (d) l'oxalate d'uranium hexahydraté $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Dans les expériences précédentes, certains pics représentatifs de l'oxalate $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ sont dédoublés (pic encadré sur la figure 70 a). **La purification de la solution d'uranium(IV) permet d'obtenir une phase mixte strictement hexagonale** (pic encadré de la figure 70 b). Toutefois, la présence de la phase $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ est encore significative.

A partir des conclusions des essais préparatoires, il a été constaté que l'augmentation de la concentration d'ions hydrazinium et de l'excès oxalique stabilise le pôle pur de la solution solide. Des précipitations sont alors menées dans ce sens.

La figure 71 reprend les diffractogrammes des poudres obtenues dans deux conditions :

- $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$,
- $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$.

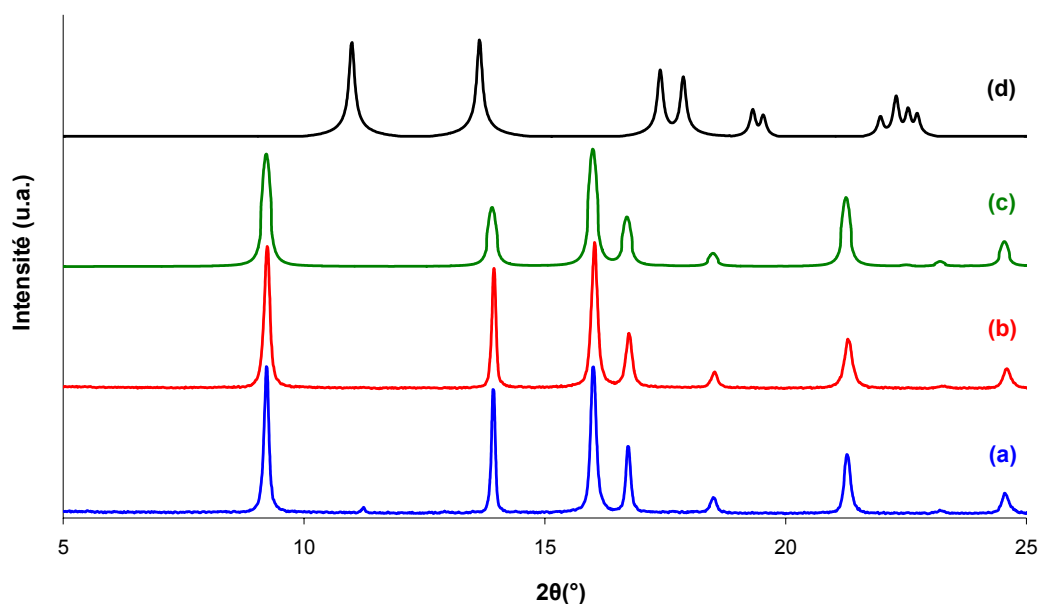


Figure 71 : Identification des phases cristallines formées ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante) pour (a) $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{exc}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ par comparaison avec les diffractogrammes théoriques de (c) l'oxalate mixte hexagonal ; (d) l'oxalate d'uranium hexahydraté $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

Dans les premières conditions citées (augmentation forte de la concentration d'ions hydrazinium), des pics de très faible intensité attestent de la présence de la phase $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ mais en très moindre proportion que dans les cas précédents. La phase hexagonale est en fait synthétisée pure lorsque l'excès oxalique est porté à une valeur de

l'ordre de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. De plus, aucune distorsion orthorhombique n'apparaît ici grâce à l'utilisation de la solution d'uranium(IV) purifiée.

A partir de ces conditions chimiques de précipitation optimisées, toutefois différentes du milieu choisi dans le chapitre 2 pour son intérêt au niveau du procédé de coprécipitation d'U(IV) et de Pu(III), **le pôle pur de la solution solide $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$ est stabilisé. En revanche, les données relatives à la solubilité du pôle pur dans les conditions du procédé ne peuvent donc pas être déduites du suivi des concentrations en solution après précipitation dans les conditions favorables à l'obtention du pôle pur.**

BIBLIOGRAPHIE

[CHA-05] B. Chapelet-Arab "Etude fondamentale des mécanismes réactionnels intervenant lors de la synthèse par co-conversion oxalique de composés oxyde à base d'actinides", Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, 2005.

[GRA-03] S. Grandjean "Réactualisation du programme d'étude dédié à la voie de référence de co-conversion U+Pu en oxyde", *Note Technique CEA*, **DRCP/SCPS 2003/007**, 2003.

Annexe 5 : Affinement des paramètres de maille par « pattern matching »

L'affinement des paramètres de maille des différents précipités oxalate est réalisé par « pattern matching » (affinement du profil par contrainte de maille) à l'aide du logiciel Fullprof [CAR-90]. Cette méthode se base sur une minimisation de la fonction différence entre le diagramme expérimental et un diagramme calculé généré à partir de certains paramètres relatifs au composé synthétisé (paramètre de maille, taille des cristallites...) et à la méthode d'acquisition (orientations préférentielles, formes des pics, bruit de fond...). D'un point de vue pratique, ces différents paramètres sont modifiés de manière logique et hiérarchique pour avoir accès aux paramètres de maille de l'oxalate mixte.

Suite à l'identification de la structure synthétisée, une séquence de calcul est lancée à partir d'une estimation approximative des paramètres de maille. L'affinement continue ensuite sur :

- le décalage de zéro (facteur d'ajustement qui prend en compte la planéité et la hauteur de l'échantillon),

- le facteur de mélange η intervenant dans le calcul de la fonction de profil Pseudo-Voigt (PSV) à partir d'une combinaison des profils Lorentzien (L) et Gaussien (G) selon la formule suivante :

$$\text{PSV} = \eta L + (1 - \eta)G \text{ (avec } 0 \leq \eta \leq 1) \quad (\text{A5-1})$$

- la largeur des pics matérialisée par les paramètres U , V et W dans le calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) :

$$\text{FWHM} = \sqrt{W + V \tan(\theta) + U \tan^2(\theta)} \quad (\text{A5-2})$$

- les paramètres d'asymétrie des pics.

L'affinement est considéré comme satisfaisant lorsque la différence entre le diagramme calculé et le diagramme expérimental est minimale. Mathématiquement, cette différence est représentée par la fonction suivante :

$$\chi^2 = \frac{\sum w \times (y_{\text{obs},i} - y_{\text{calc},i})^2}{N - p + c} \quad (\text{A5-3})$$

Dans cette équation, $y_{obs,i}$ et $y_{calc,i}$ représentent respectivement les intensités mesurées expérimentalement et calculées suite à l'affinement pour chaque point i . N correspond à la somme de tous ces points tandis que p et c symbolisent le nombre de paramètres ajustés et le nombre de contraintes fixées. Enfin, w est un facteur de pondération relatif à l'inverse de la variance sur les intensités mesurées. Plus le facteur χ^2 est proche de 1, plus la différence entre les diagrammes expérimental et calculé est faible.

BIBLIOGRAPHIE

[CAR-90] J. Rodriguez-Carvajal "FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p.127, Toulouse, France, 1990.

Annexe 6 : Détermination et modélisation de la solubilité de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$

Dans le chapitre II, une méthodologie particulière a été appliquée pour la détermination des spectres UV-visible étalons des complexes d'oxalate d'uranium(IV) en solution et le calcul des constantes de réaction associées. Ces données ont été obtenues sur la base d'un traitement chimiométrique des spectres UV-visible mesurés pour une même concentration d'uranium(IV) à différentes concentrations d'acide oxalique. Une validation de la méthode a ensuite été effectuée par des mesures de solubilité de l'oxalate d'uranium(IV) $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 1 mol.L^{-1} à différentes concentrations d'acide oxalique. Les prises d'essai provenant des solutions de dissolution ont été dosés par deux méthodes :

- par colorimétrie,
- par spectrophotométrie UV-visible et analyse factorielle réalisée au moyen des spectres étalons déduits du traitement chimiométrique.

Afin de valider les spectres étalons des complexes d'oxalate de plutonium(IV) déterminés dans le chapitre II, des mesures de solubilité sont également effectuées pour le composé $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$.

- **Synthèse de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$**

L'oxalate de plutonium(IV) est préparé par précipitation dans les mêmes conditions de synthèse que celles requises pour l'oxalate d'uranium(IV). La seule différence vient de l'absence d'hydrazine étant donné que le plutonium est stable au degré d'oxydation IV en milieu acide nitrique. Ainsi, une solution de nitrate de plutonium(IV) est mélangée avec de l'acide oxalique en milieu HNO_3 . Le précipité obtenu est filtré et séché pendant environ 12 heures.

- **Mesures de solubilité**

Les acquisitions des données de solubilité sont réalisées par dissolution de l'oxalate de plutonium(IV) en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} pour différentes concentrations d'acide

oxalique comprises entre $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. De manière similaire à l'étude sur l'uranium(IV), l'atteinte d'un état d'équilibre est étudiée en suivant le comportement du système en fonction du temps. Cet état est rapidement atteint (moins de 5 minutes).

Les solutions sont analysées par deux méthodes différentes. Pour la première, les spectres UV-visible directs sont enregistrés afin de mesurer la concentration de plutonium(IV) à l'aide de l'analyse factorielle. Pour la seconde, les solutions sont traitées par le cérium(IV) en milieu nitrique 4 mol.L^{-1} (la quantité de cérium à ajouter étant variable en fonction de la concentration d'acide oxalique). Ce lanthanide est ajouté en excès de telle sorte que le plutonium(IV) soit totalement oxydé en plutonium(VI). A ce degré d'oxydation, le plutonium possède l'avantage de présenter un seul pic à $830,5 \text{ nm}$ sur son spectre UV-visible, pic dont le coefficient d'absorption molaire est très élevé (de l'ordre de $350 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et qui permet donc de mesurer de faibles concentrations.

- **Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes analytiques**

Les concentrations de plutonium(IV) en solution $[\text{Pu(IV)}]_{\text{analyse factorielle}}$, obtenues par le traitement des spectres UV-visible, sont comparées aux valeurs $[\text{Pu(IV)}]_{\text{Ce(IV)}}$ déterminées suite à l'oxydation au cérium(IV) (voir tableau 30).

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{tot}}$ (mol.L^{-1})	$[\text{Pu(IV)}]_{\text{analyse factorielle}}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	$[\text{Pu(IV)}]_{\text{Ce(IV)}}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
$2 \cdot 10^{-4}$	365 ± 11	385 ± 13
$4 \cdot 10^{-4}$	360 ± 11	389 ± 14
$2 \cdot 10^{-3}$	100 ± 3	104 ± 4
0,011	77 ± 2	85 ± 3
0,051	44 ± 1	53 ± 2
0,10	113 ± 4	118 ± 4
0,15	155 ± 5	120 ± 4
0,35	351 ± 11	338 ± 12
0,602	656 ± 20	604 ± 21

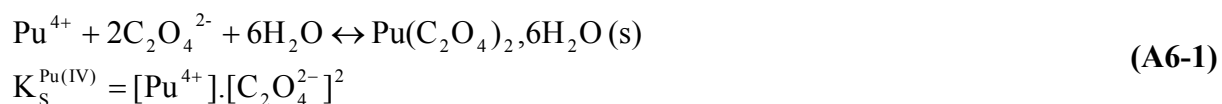
Tableau 30 : Comparaison des concentrations de plutonium mesurées par analyse factorielle des spectres UV-visible et par oxydation par le Ce(IV) lors de l'étude de solubilité de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Il ressort donc que les résultats déduits de ces deux méthodes d'analyse sont concordants.

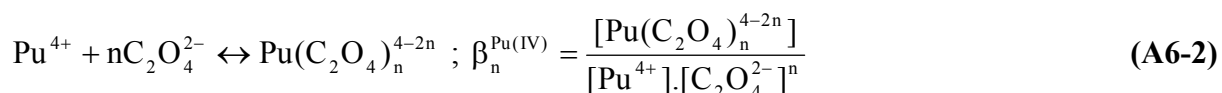
Remarque : Il est intéressant de constater que les valeurs de solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par MANDLEBERG [MAN-61] dont le diagramme est représenté sur la figure 8. Néanmoins, elles sont toujours strictement supérieures à celles de l'oxalate d'uranium(IV) (voir tableau 9).

- **Modélisation de la solubilité**

La modélisation de la solubilité est effectuée à partir des équilibres mis en jeu dans le milieu d'étude. L'équilibre de précipitation/dissolution de l'oxalate de plutonium(IV) est défini par :



Etant donné la constance de la force ionique lors de ce travail, les activités peuvent être assimilées aux concentrations. Les équilibres de complexation s'écrivent (n correspond au nombre de ligands associés au cation métallique) :



De ce fait, la concentration totale de plutonium(IV) $[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}}$ s'exprime de la manière suivante :

$$[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}^{4+}] + \sum_n [\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{4-2n}] = \frac{K_S^{\text{Pu(IV)}}}{[\text{a}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]^2} + \sum_n \beta_n^{\text{Pu(IV)}} \cdot \text{a}(\text{Pu}^{4+}) \cdot [\text{a}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]^n \quad (\text{A6-3})$$

Le traitement de la courbe représentant la variation de la concentration totale de plutonium(IV) en solution en fonction de la concentration d'ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (figure 72) permet de remonter au nombre d'espèces mises en évidence lors de l'étude.

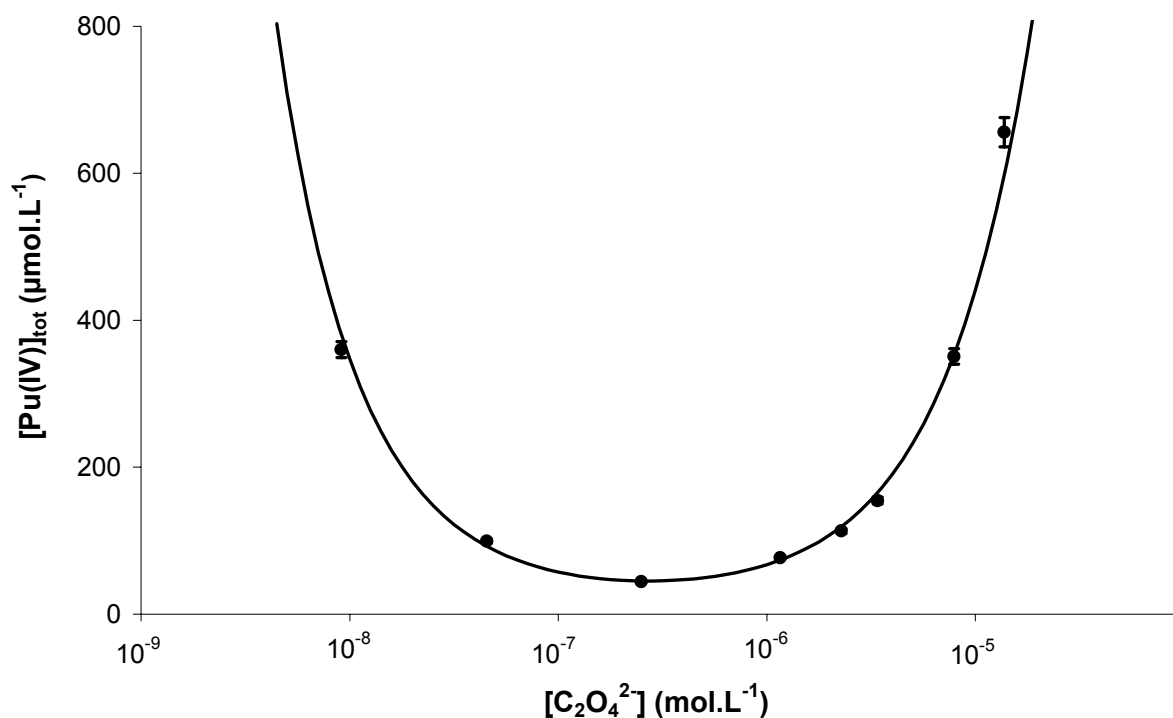


Figure 72 : Comparaison des concentrations totales de plutonium(IV) $[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{tot}}$ mesurées lors des études de solubilité de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (●) avec le modèle établi (—) ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

Quatre espèces sont nécessaires afin de modéliser la solubilité de l'oxalate de plutonium(IV). Les constantes de réaction déduites $K_{\text{solubilité}}$ sont données dans le tableau 31 et comparées aux constantes de complexation évaluées par l'analyse chimométrique $K_{\text{chimométrie}}$.

	$\log(\mathbf{K})_{\text{solubilité}}$	$\log(\mathbf{K})_{\text{chimométrie}}$
$\log(\mathbf{K}_s^{\text{U(IV)}})$	$-20,7 \pm 0,1$	-
$\log(\beta_1^{\text{U(IV)}})$	$9,1 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,1$
$\log(\beta_2^{\text{U(IV)}})$	$16,0 \pm 0,3$	$15,4 \pm 0,2$
$\log(\beta_3^{\text{U(IV)}})$	$22,3 \pm 0,3$	$21,1 \pm 0,2$

Tableau 31 : Récapitulatif et comparaison des constantes apparentes de complexation de plutonium(IV) avec les ions oxalate et du produit de solubilité apparent de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, T ambiante).

BIBLIOGRAPHIE

[MAN-61] C.J. Mandelberg, K.E. Francis, R. Smith “The solubility of plutonium trifluoride, plutonium tetrafluoride, and plutonium (IV) oxalate in nitric acid mixtures”, *J. Chem. Soc.*, 2464-2468, 1961.