

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de

L'UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Filière : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

Romain VANDEPUTTE

Le rôle du bore sur la spéciation de l'iode dans le circuit primaire

Soutenue publiquement le 18 Décembre 2013

Jean François Pauwels	Président du Jury	Professeur, Lille1
Laurent Catoire	Rapporteur	Professeur, ENSTA Paris Tech
René Fournet	Rapporteur	Professeur, ENSIC
Gérard Cote	Examineur	Professeur, ENSCP
Didier Vola	Examineur	Ingénieur-chercheur, IRSN
Florent Louis	Directeur de thèse	Maitre de conférences HDR, Lille1
Laurent Cantrel	Co-encadrant	Ingénieur-chercheur, IRSN

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont épaulé tout au long de ces trois années de thèse.

Je tiens en premier lieu à remercier le Dr Florent Louis, mon directeur de thèse de m'avoir soutenu non seulement tout au long de ce travail de thèse mais aussi depuis mes débuts dans le domaine de la chimie théorique lors de mon stage de Master 1. Je tiens également à remercier le Dr Laurent Cantrel, Ingénieur Recherche IRSN, de m'avoir suivi tout au long de ce travail. Je tiens à leur montrer ma profonde reconnaissance pour la patience et la disponibilité dont ils ont fait preuve afin de répondre à mes interrogations, résoudre mes problèmes ainsi que pour le travail titanesque de relecture de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier le Pr Jean François Pauwels, Professeur à l'université Lille 1 Sciences et Technologies de m'avoir admis au sein du Laboratoire PC2A ainsi que de m'avoir suivi tout au long de ma scolarité. J'exprime également toute ma reconnaissance au Dr Didier Vola pour m'avoir admis au sein du laboratoire LETR, pour son accueil chaleureux, ses conseils ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Toute ma reconnaissance va également au Dr Frédéric Cousin, Ingénieur Recherche à l'IRSN sans qui la partie du travail de modélisation présenté dans ce manuscrit n'aurait pas été possible.

Merci au Dr Sébastien Canneaux de m'avoir soutenu et suivi depuis mon Master 1 jusque ma troisième année de thèse. Je lui suis reconnaissant d'avoir contribué à me former et de m'avoir fait partager son enthousiasme pour la chimie théorique.

Je tiens à remercier également le Pr Laurent Catoire, Professeur à l'ENSTA – ParisTech et le Pr René Fournet, Professeur à l'ENSIC d'avoir accepté de rapporter le manuscrit de mon travail de thèse. Toute ma reconnaissance va également au Pr. Gérard COTE, Professeur à l'ENSCP pour avoir accepté de juger mon travail de thèse au cours de la soutenance.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du PC2A pour leur soutien. Je tiens à remercier particulièrement Mme Valérie Vilain, Mme Béatrice Lecrenier, Mme Sylvie Gosselin, Mr Patrick Bartier et Mr Jean-Jacques Ledée pour l'aide indispensable qu'ils m'ont apporté tout au long de ma thèse.

Merci également aux thésards du PC2A qui m'ont soutenu pendant ces trois années. Merci à Guillaume, Damien, Hilal, Maram, Mohamed, Marion, Louise et Maxence.

Je tiens à remercier mes parents et mes grands parents pour m'avoir soutenu pendant toutes ces années et je dédie ce mémoire à mon grand père Pierre Vandeputte.

Table des Matières

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre I : Contexte général et problématique</u>	4
I- Fonctionnement normal d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP)	6
I-1. Cœur du réacteur	7
I-2. Circuit primaire de refroidissement	10
I-3. Générateur de vapeur et circuit secondaire	11
II- Accident nucléaire	12
II-1. Phénoménologie d'un accident par perte de réfrigérant (LOCA)	12
II-1.1. Phénoménologie dans le cas de la réversibilité de l'accident	12
II-1.2. Phénoménologie dans le cas de l'irréversibilité de l'accident	13
II-2. Relâchement des produits de fission	15
II-2.1. Propriétés des produits de fission	15
<i>II-2.1.1. Gaz et produits de fission volatils</i>	<i>16</i>
<i>II-2.1.2. Produits de fission semi-volatils</i>	<i>16</i>
<i>II-2.1.3. Produits de fission peu volatils</i>	<i>16</i>
<i>II-2.1.4. Produits de fission non volatils</i>	<i>17</i>
II-2.2. Comportement des produits de fission dans le combustible	17
<i>II-2.2.1. Gradient de concentration radial</i>	<i>17</i>
<i>II-2.2.2. Gradient de température inverse</i>	<i>18</i>
II-2.3. Interaction du bore avec le césium	18
II-3. Produits de fission dans le circuit primaire	19
II-3.1. Nucléation homogène et hétérogène	20
II-3.2. Coagulation (ou agglomération)	20
II-3.3. Dépôt par condensation de vapeur	20
II-3.4. Vaporisation	20
III- Recherche dans le domaine des AG : Programme expérimental	
PHEBUS-PF	20
IV- Chimie de l'iode en conditions AG	24
IV-1. Généralités	24
IV-2. Risque sanitaire	24

Table des Matières

IV-3. Synthèse des résultats PHEBUS-PF pour l'iode	26
IV-4. Présentation du programme CHIP	29
V- Présentation du système de logiciel ASTEC	32
VI- Objectifs de la thèse	33
VII- Références	35
<u>Chapitre II : Méthodes computationnelles</u>	37
I- Notions de chimie théorique	37
I-1. Surface d'énergie potentielle	37
I-2. Caractérisation des points stationnaires	39
I-3. Fréquences vibrationnelles et énergie du point-zéro	41
II- Logiciels utilisés	41
III- Calcul des paramètres structuraux	41
IV- Détermination des énergies potentielles	43
V- Calcul des propriétés thermochimiques	48
V-1. Notions de thermodynamique statistique	48
V-1.1. Contributions translationnelles	48
V-1.2. Contributions rotationnelles	48
V-1.3. Contributions vibrationnelles	49
V-1.4. Contributions électroniques	50
V-2. Enthalpie standard de formation à 298 K	51
V-2.1. Réaction d'atomisation	51
V-2.2. Réaction isogyrique	52
V-2.3. Réaction isogyrique	52
V-3. Entropie molaire standard à 298 K et capacités calorifiques à pression constante en fonction de la température	55
VI- Références	56

Table des Matières

<u>Chapitre III : Thermochimie des espèces de type $Cs_xB_yO_z$</u>	58
I- Recherche structurale et stabilité thermodynamique des espèces du type $Cs_xB_yO_z$	59
I-1. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsBO	59
I-2. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsBO ₂	60
I-3. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsB ₂ O	62
I-4. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsB ₂ O ₂	63
I-5. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsB ₂ O ₄	64
I-6. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type Cs ₂ B ₂ O ₂	65
I-7. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type Cs ₂ B ₂ O ₄	66
II- Paramètres structuraux des espèces du type $Cs_xB_yO_z$	68
III- Enthalpies standard de formation à 298 K des espèces du type $Cs_xB_yO_z$	75
IV- Entropies molaires standard à 298 K et capacités calorifiques à pression constante	89
V- Stabilité de ces composés en conditions AG dans le CP	92
VI- Conclusions	95
VII- Références	96
<u>Chapitre IV : Etude du processus de microsolvatation de CsBO₂</u>	97
I- Recherche structurale et stabilité thermodynamique des agrégats de type $CsBO_2 + n H_2O$ ($n = 1-4$)	97
I-1. Structures et stabilités thermodynamiques de CsBO ₂	98
I-2. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO ₂ + H ₂ O	99
I-3. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO ₂ + 2 H ₂ O	102
I-4. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO ₂ + 3 H ₂ O	106

Table des Matières

I-5. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 4 H₂O	111
II- Etude thermodynamique du processus de microsolvatation de CsBO₂	116
II-1. Réactions d'hydratation totale	117
II-2. Réactions d'hydratation successive	121
III- Conclusions	125
IV- Références	126
<u>Chapitre V : Etude du mécanisme de formation de CsBO₂</u>	127
I- Etude de la réaction CsOH + H₃BO₃ → CsBO₂ + 2 H₂O	128
I-1. Structures des réactifs	128
I-2. Exploration de la SEP	130
I-2.1. Etude du chemin réactionnel 1	130
I-2.2. Etude du chemin réactionnel 2	132
I-2.3. Etude du chemin réactionnel 3	134
I-3. Etude énergétique	136
II- Etude de la réaction CsI + H₃BO₃ → CsBO₂ + HI + H₂O	142
II-1. Structures des réactifs	142
II-2. Exploration de la SEP	142
II-2.1. Etude du chemin réactionnel 1	143
II-2.2. Etude du chemin réactionnel 2	146
II-2.3. Etude du chemin réactionnel 3	149
II-3. Etude énergétique	151
III- Conclusions	155
IV- Références	157

Table des Matières

<u>Chapitre VI : Applications à l'essai PHEBUS-FPT3</u>	158
I- Présentation du module SOPHAEROS	158
II- Applications à l'essai PHEBUS-FPT3	160
II-1. Maillage du circuit primaire et thermique	161
II-2. Nucléides relâchés dans le circuit primaire	162
II-3. Modélisation utilisée	164
II-4. Spéciation du bore	164
II-5. Spéciation du césium	166
II-6. Spéciation de l'iode	169
III- Conclusions	174
IV- Références	174
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	175
<u>Glossaire</u>	178
<u>Annexe A : Paramètres structuraux et enthalpies de formation standard à 298 K des espèces de type B_yO_zH</u>	180
<u>Annexe B : Fréquences vibrationnelles et entropie molaire standard à 298 K des complexes moléculaires de type $CsOBO + n H_2O$ (n = 1, 2, 3 et 4)</u>	188

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'aube de l'humanité, l'énergie est nécessaire au développement des activités humaines et la maîtrise de l'énergie sous toutes ses formes a permis le développement de notre civilisation au cours des siècles derniers. De nos jours, l'électricité est omniprésente dans les foyers. Un des modes de production correspond à un processus de conversion de l'énergie nucléaire dans des centrales. Toutefois, malgré ses avantages (en particulier la faible production de CO₂), l'utilisation de cette forme d'énergie n'est pas sans danger. Les centrales nucléaires disposent de nombreux systèmes de sécurité permettant de contrôler la réaction en chaîne en assurant le refroidissement du combustible nucléaire. Néanmoins, ces systèmes de sécurité peuvent être mis en défaut et les accidents de Three Mile Island en 1979, Tchernobyl en 1986 et plus récemment Fukushima en 2011 ont démontré qu'une fusion du cœur pouvait néanmoins se produire avec pour conséquence un relâchement d'une quantité importante de produits de fission dans l'environnement (appelé "Terme Source"). Parmi tous les composés radiotoxiques composant le "Terme Source", l'iode 131 (¹³¹I) est un isotope important du point de vue radiotoxicologique en raison de sa grande mobilité dans l'environnement, de sa bonne assimilation dans l'organisme et de son accumulation dans la glande thyroïde. L'isotope ¹³¹I a été classé dans le groupe "forte radiotoxicité" et est très cancérigène.

En vue d'améliorer les connaissances portant sur les processus physico-chimiques et la composition du "Terme Source", de nombreux programmes expérimentaux, nationaux et internationaux, de recherche en sûreté nucléaire ont été initiés. Parmi ces programmes expérimentaux, les essais "PHEBUS-PF" ont permis de reproduire à l'échelle 1/5000^{ème} toute les étapes d'un accident grave. Cinq essais ont été réalisés entre 1988 et 2006. Ces essais ont montré que lors d'un accident grave, des éléments composés de césium, de bore et d'iode sont relâchés en grande quantité depuis le combustible dégradé. Ces éléments sont transportés sous forme gazeuse ou aérosol *via* le circuit primaire où ils réagissent entre eux, avant d'atteindre pour une partie d'entre eux l'enceinte de confinement où leur réactivité sous radiolyse se poursuit. L'essai PHEBUS-FPT3 réalisé en 2004 avec des barres de contrôle en carbure de bore (B₄C) a montré que le bore relâché sous forme d'acide borique et provenant principalement de l'oxydation des barres de contrôle en B₄C aurait un impact sur la chimie de l'iode car la formation de borate de césium est un processus concurrent à la formation d'iodure de césium (CsI).

Parallèlement à ces essais expérimentaux, une stratégie de modélisation des accidents graves a été développée par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) sous la forme du logiciel de simulation des accidents graves ASTEC (Accidental Source Term Evaluation Code) qui modélise l'ensemble de la phénoménologie de l'accident grave pour différents types de réacteur. Ce logiciel se compose de plusieurs modules qui traitent spécifiquement les phénomènes qui se produisent dans les différentes parties du réacteur à eau pressurisée lors de chaque étape de l'accident. Le module SOPHAEROS modélise ainsi le transport et la physicochimie des produits de fission, en phase gazeuse ou aérosol, dans les circuits primaires et secondaires d'un REP. L'objectif de cette thèse est d'améliorer la modélisation de la réactivité de l'iode en phase gazeuse car les données expérimentales des essais PHEBUS-PF ne peuvent être complètement reproduites par les modèles actuels dans ASTEC/SOPHAEROS. Ainsi, en complément des données expérimentales, l'utilisation d'outils de chimie théorique permet d'apporter des données alimentant les modèles en développement et notamment des données thermodynamiques et cinétiques pour des composés et réactions d'intérêts.

Ce manuscrit s'articule en 6 chapitres :

Le premier chapitre est constitué par la bibliographie et présente le contexte sur lequel s'appuie le travail effectué au cours de cette thèse. Après une brève description du mode de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée dans des conditions normales, la phénoménologie d'un accident grave par perte de réfrigérant primaire sera présentée. Les différents produits de fissions relâchés dans le cœur du réacteur seront exposés en même temps que sera décrit leurs modes d'interaction dans le circuit primaire. Notamment, le mode d'interaction du bore avec le césium sera présenté et permettra de comprendre l'influence du bore sur le comportement des espèces de césium et d'iode. Enfin, les programmes de recherche menés sur le comportement de l'iode, du césium et du bore en condition accidentelle seront brièvement exposés.

Le deuxième chapitre présente brièvement quelques notions de chimie théorique ainsi que les méthodes et techniques utilisées au cours du travail effectué dans le cadre de cette thèse.

Le troisième chapitre expose les résultats obtenus dans l'étude de la thermochimie des composés de type $Cs_xB_yO_z$. Après avoir représenté schématiquement les structures optimisées des 29 espèces localisées sur la surface d'énergie potentielle, les paramètres structuraux puis les données thermochimiques ($\Delta_f H^\circ_{298K}$, S°_{298K} et $C_{p,T}$) des 14 structures les plus stables seront

présentées, discutées et comparées aux valeurs issues de la littérature lorsqu'elles existent. Finalement, les résultats de modélisation obtenus après implantation de ces données dans ASTEC/SOPHAEROS seront présentés.

Le quatrième chapitre concerne la microsolvatation du métaborate de césium (CsBO_2). L'objectif de ce chapitre est d'approfondir la connaissance du CsBO_2 en présence de vapeur d'eau. Dans le cadre de cette étude, les structures de 54 complexes moléculaires formés entre CsBO_2 et n molécules d'eau ($n = 1 - 4$) ont ainsi été mis à jour. Pour chaque famille d'agrégat, les paramètres géométriques et les stabilités thermodynamiques seront présentés et discutés. Deux réactions d'hydratation du métaborate de césium sont possibles : soit une hydratation totale à partir de CsBO_2 et $n \text{ H}_2\text{O}$ soit une hydratation successive par addition d'une seule molécule d'eau. Les résultats obtenus seront présentés et discutés.

Le cinquième chapitre représente la partie dédiée à l'étude de la réactivité de CsBO_2 et plus particulièrement à l'étude de deux réactions conduisant à sa formation à partir des systèmes réactifs $\text{CsOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$ et $\text{CsI} + \text{H}_3\text{BO}_3$. De nombreux points stationnaires (états de transition, complexes moléculaires) ont été localisés sur la surface d'énergie potentielle mettant à jour plusieurs chemins réactionnels. Ce chapitre présente les structures de ces différents points stationnaires puis les résultats concernant l'énergétique et les constantes de vitesse de la réaction $\text{CsOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsBO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ seront présentés et discutés.

Le sixième chapitre porte sur une application du travail cinétique effectué au cours du chapitre V. L'essai PHEBUS-FPT3 a été simulé avec ASTEC/SOPHAEROS avec et sans incorporation de cette cinétique de formation du CsBO_2 . Les résultats seront discutés et notamment l'impact sur la spéciation de l'iode dans le circuit primaire.

Deux annexes A et B présentent respectivement :

- les paramètres structuraux et les enthalpies standard de formation à 298 K des espèces de type $\text{B}_y\text{O}_z\text{H}$ utilisées dans le cadre du chapitre 3,
- les fréquences vibrationnelles et les entropies molaires standard à 298K des complexes de type $\text{CsOBO} + n \text{ H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3$ et 4) mis à jour dans le cadre du chapitre 4.

Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires PC2A (PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR 8522 CNRS/Lille 1) et LETR (Laboratoire d'Etude du Corium et du Transfert des Radioéléments) de l'IRSN, dans le cadre du Laboratoire de Recherche Commun C³R (Cinétique Chimique Combustion et Réactivité) existant entre l'IRSN, l'Université Lille 1 Sciences et Technologie et le CNRS.

CHAPITRE I

CONTEXTE GÉNÉRAL ET PROBLÉMATIQUE

La perte durable du refroidissement du combustible dans les installations nucléaires mène à terme à une perte du confinement de l'enceinte du réacteur, donc à une dispersion potentielle dans l'environnement des radioéléments relâchés depuis le combustible dégradé et qui sont arrivés dans l'enceinte de confinement (EC).

Depuis 1945, l'industrie électronucléaire s'est développée et a dû faire face à des situations accidentelles plus ou moins graves. Ces situations sont à ce jour répertoriées selon une classification internationalement utilisée qui se présente sous la forme d'une échelle comportant 8 niveaux de gravité (Figure I-1): l'International Nuclear Event Scale (INES).

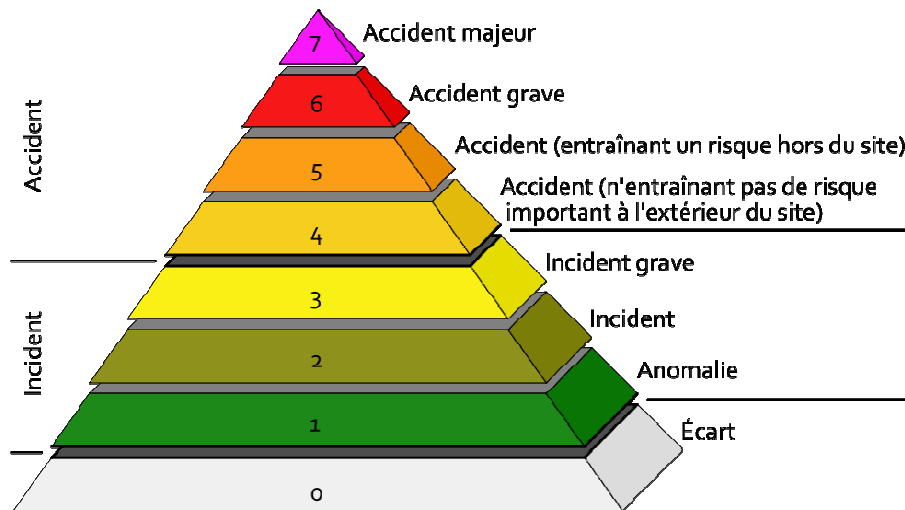


Figure I-1 : échelle international des événements nucléaires : INES [1]

Elle se décompose principalement en 3 zones : La première zone correspond au simple écart par rapport au fonctionnement normal (niveau 0) ; la zone dite des incidents correspond aux niveaux 1, 2 et 3; la zone des accidents regroupe les quatre derniers niveaux dont notamment celui lié aux accidents graves et majeurs (niveaux 6 et 7).

L'industrie du nucléaire a progressivement pris conscience des risques nucléaires et radiobiologiques. Le 28 mars 1979, le cœur du réacteur n°2 de la centrale nucléaire de Three Mile Island (TMI-2) en Pennsylvanie (États-Unis) a partiellement fondu[2]. Un non-respect des procédures et une mauvaise interprétation des informations renvoyées concernant le fonctionnement de la vanne de dépressurisation ont mené à un défaut de refroidissement du cœur et à un accident classé de niveau 5 selon l'INES entraînant un risque radiologique hors

Chapitre I : Contexte général et problématique

du site. Les réels enjeux de sûreté sont clairement apparus lors de l'accident de Tchernobyl (Ukraine) survenu le 26 avril 1986, classé au niveau 7. La fusion du combustible conjuguée à l'explosion et l'incendie du réacteur n°4 de la centrale de Tchernobyl a propulsé dans l'atmosphère des quantités massives de poussières de graphite contaminées, d'aérosols et de gaz radioactifs (^{132}Te , ^{133}Xe , ^{131}I , ^{137}Cs) dont les conséquences sanitaires ont été très importantes sur un large territoire.

Par la suite, des programmes de recherche nationaux et internationaux ont été massivement engagés par la plupart des pays possédant des installations nucléaires (Etats-Unis, Japon, Allemagne, France, etc.). Ces recherches expérimentales ont permis le développement de modèles qui ont été ensuite intégrés dans des logiciels de simulation des accidents graves (AG) à l'échelle du réacteur. Ces logiciels permettent de calculer pour différents scénarii accidentels l'impact sanitaire des rejets potentiels dans l'environnement et aussi d'identifier les séquences accidentelles pour lesquelles les rejets sont les plus importants.

Afin de faciliter l'étude des AG, des "accidents types" ont été définis. Ainsi, l'accident de Tchernobyl est un accident de type "Reactivity Initiated Accident" (RIA) se caractérisant notamment par une dégradation rapide des installations dues à une perte de contrôle de la réaction en chaîne dans un réacteur en fonctionnement. Plus généralement, un AG est de type "Loss Of Coolant Accident" (LOCA) et a pour origine un défaut de refroidissement durable du cœur du réacteur dû à une mise en défaut des systèmes de sécurité qui sont censés apporter de l'eau d'appoint dans le cœur du réacteur. L'échauffement du cœur intensifié par l'oxydation exothermique des éléments de structure (barres de contrôle, assemblage de combustible) se traduit par la fusion partielle du combustible et l'émission de produits radioactifs qui transitent *via* le circuit primaire (CP) où ils y sont plus ou moins déposés suivant le caractère réfractaire des composés formés puis ils atteignent l'EC dont la perte d'intégrité potentielle peut mener à un relâchement important de produits radioactifs dans l'environnement.

Les notions de base liées au fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) seront développées dans le premier paragraphe de ce chapitre. La seconde partie décrira un scénario de référence d'un AG de type LOCA ainsi que des propriétés physico-chimiques des Produits de Fission (PF) dans le cœur et le CP. Les principaux programmes de recherche

relatifs aux AG seront présentés dans le troisième paragraphe qui se focalisera successivement sur le programme expérimental PHEBUS-PF, le programme ISTP/CHIP ayant attrait à la chimie de l'iode dans le CP et une courte présentation du logiciel de simulation des accidents graves, ASTEC, développé par l'IRSN. L'ensemble des éléments décrit au cours de ce chapitre permettront de mieux appréhender les objectifs de la thèse qui seront exposés dans la quatrième partie.

I- Fonctionnement normal d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

Un REP est constitué de la cuve, dans laquelle se produit la réaction nucléaire, du CP (système fermé) qui permet d'extraire la chaleur produite par les réactions de fission, d'échangeurs de chaleur dits générateurs de vapeur (GV), d'un circuit ouvert dit circuit secondaire qui récupère la chaleur de l'eau du CP via les GV transformant l'eau du circuit secondaire en vapeur ; la vapeur ainsi produite est conduite vers la turbine pour produire de l'électricité. Ces dispositifs sont enfermés dans une enceinte en béton appelée Enceinte de Confinement (EC) permettant à la fois de les protéger des agressions extérieures mais aussi de confiner les matières radioactives lors d'un incident/accident.

Comme le montre la Figure I-2, l'extraction de la chaleur depuis le cœur d'un REP met en jeu trois circuits de refroidissement : le circuit primaire (en rouge), le circuit secondaire (en bleu) et le circuit tertiaire (en jaune) dont sa fonction est de condenser la vapeur produite.

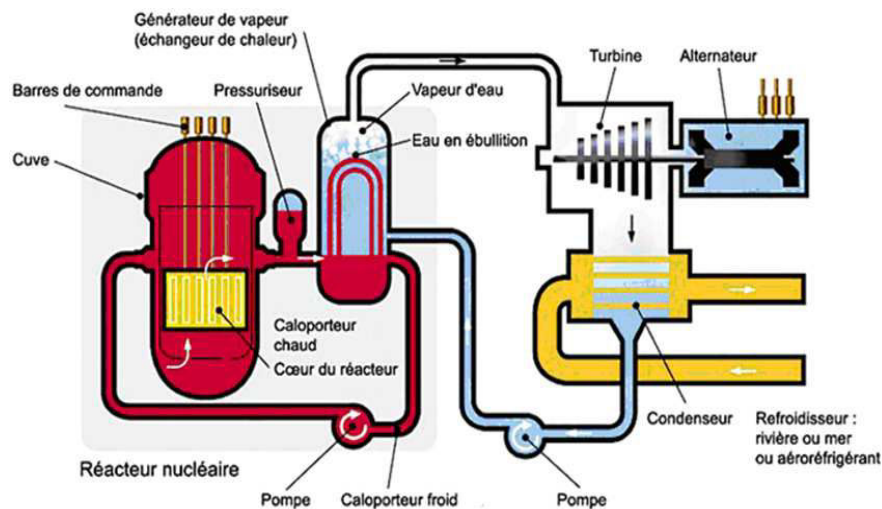


Figure I-2 : Schéma de fonctionnement d'un REP et circuits de refroidissement [3]

Nous allons brièvement décrire ci-dessous les principaux éléments constitutifs d'un REP.

I-1. Cœur du réacteur

La cuve du réacteur (Figure I-3), qui contient le cœur est le composant essentiel du réacteur nucléaire où se déroulent les réactions de fissions principalement de l'atome d'uranium 235 contenu dans les barres de combustibles. L'énergie nécessaire pour chauffer l'eau est produite par les réactions de fission.

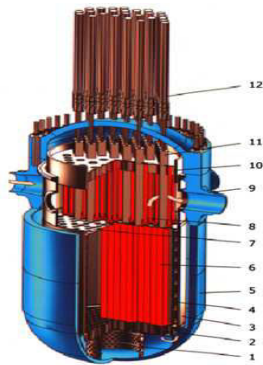


Figure I-3 : Coupe du cœur
d'un REP [4]

1. virole-crible
2. plaque de support inférieure
3. jupe de cœur
4. support latéral
5. cuve sous pression
6. assemblage combustible
7. plaque supérieure du cœur
8. colonne support
9. sortie du caloporteur
10. plaque de maintien supérieure
11. tube-guide de grappe de contrôle
12. mécanisme de commande des barres de contrôle

L'assemblage de combustibles est constitué de crayons d'une hauteur de 4 mètres contenant un empilement de pastilles d'environ 8,2 mm de diamètre (Figure I-4). Chacune de ces pastilles contient soit de l'oxyde d'uranium (UO_2), soit un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium ($\text{UO}_2\text{-PuO}_2$) ; ce dernier est couramment désigné par l'acronyme MOX (Mixed Oxides). Ces oxydes :

- **possèdent une température de fusion élevée** (environ 2700°C pour l' UO_2 et 2860°C pour le MOX),
- **sont très mauvais conducteur de chaleur** : les gradients de température sont importants dans le sens radial de la pastille limitant la taille de la pastille à de faibles diamètres,
- **sont relativement inertes vis-à-vis du liquide caloporteur** : cela peut éviter les problèmes de sûreté en cas de rupture de gaine.



Figure I-4 : Pastilles de combustible [5]

L'empilement de pastilles est entouré d'une gaine en zircaloy (alliage métallique à base de zirconium) utilisée principalement dans l'industrie nucléaire pour :

- **ses propriétés physico-chimiques** : résistance à la corrosion des acides et des alcalins, résistance thermique et tenue à hautes températures, transparence vis-à-vis des neutrons lents, etc.,
- **la relative abondance de ces matériaux et donc un coût acceptable.**

La gaine du combustible représente la première barrière de confinement pour les radioéléments.

L'assemblage de combustible (Figure I-5) est rempli d'hélium gazeux sous pression de 35 bar afin d'améliorer les échanges thermiques entre les pastilles et la gaine. Cette surpression en hélium permet de compenser en partie la pression externe exercée par le fluide caloporteur sur la gaine, réduisant ainsi les contraintes et le fluage en compression. La partie supérieure de chaque crayon possède une chambre d'expansion contenant un ressort maintenant les pastilles de combustible en place. Ce système permet d'accommoder le relâchement des gaz de fission et la dilatation du combustible. Le combustible est renouvelé par tiers ou par quart tous les 12 à 18 mois, ce qui porte la durée de vie d'un crayon en réacteur à 3, 4 ou 5 ans.

La très grande majorité des neutrons produits lors de la fission nucléaire sont des neutrons dits "rapides" dont la caractéristique est de posséder une énergie élevée d'environ 2 MeV. Or, la probabilité de fission de l'isotope 235 de l'uranium (^{235}U) est plus élevée avec des neutrons plus lents dits "thermiques". Les neutrons rapides libérés lors de la fission doivent alors être ralentis (thermalisés). A cette fin, on utilise un "modérateur", l'eau, dont

les noyaux légers vont ralentir les neutrons par chocs successifs. L'eau joue également le rôle de fluide caloporteur pour extraire la chaleur produite par le cœur.



Figure I-5 : Assemblage de combustibles [6]

La réaction nucléaire est contrôlée à tout moment par des “absorbants”. Ces absorbants sont des éléments chimiques ayant une forte section efficace de capture des neutrons. Deux catégories d’adsorbants sont utilisées :

- **les barres de commandes, faites soit en Argent-Indium-Cadmium (AIC) soit en mélange AIC-carbure de bore (B_4C),**
- **l’acide borique (H_3BO_3) en solution.**

Les barres de contrôles (Figure I-6) permettent d’absorber les neutrons et donc de contrôler la réaction de fission. La concentration en acide borique est ajustée tout au long du cycle du réacteur en fonction de l’épuisement progressif du combustible en matière fissile.



Figure I-6 : le couvercle du réacteur avec les grappes de contrôle [7]

I-2. Circuit primaire de refroidissement

Le CP est un circuit fermé où de l'eau sous pression circule. L'eau entre dans la cuve du cœur du réacteur à une température d'environ 295°C, se réchauffe au contact des assemblages de combustible et en ressort à une température d'environ 330°C.

Cette eau passe ensuite dans un GV où elle cèdera sa chaleur à un circuit secondaire. Le GV scinde en deux parties le CP :

- **la branche chaude** entre la sortie de la cuve du réacteur et le GV. On y trouve le pressuriseur qui permet de piloter la pression du CP ;
- **la branche froide** entre le GV et l'entrée de la cuve du réacteur et où se situe la pompe primaire assurant la circulation du liquide caloporteur.

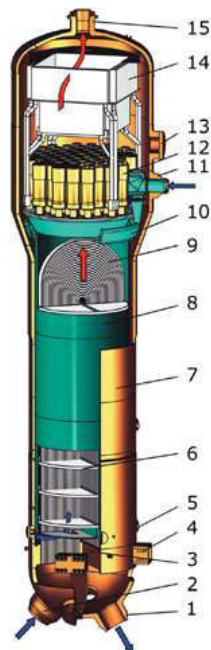
L'eau du CP est faiblement contaminée en fonction normal car des PF migrent un peu à travers les gainages et il y a également des microfissurations du gainage. Pour éviter que cette eau contaminée n'atteigne les composants du cycle de production d'électricité, le fluide caloporteur du CP circule en circuit fermé.

Pour pouvoir contrôler avec précision la pression du CP, le pressuriseur est constitué d'un réservoir contenant de l'eau à l'état diphasique (pression et température étant liées par la loi de pression saturante). Pour contrôler la pression, il suffit de réguler la température, ce qui se fait en chauffant ou en refroidissant (par aspersion) l'eau contenue dans le pressuriseur. Celui-ci est en communication avec l'ensemble du CP, auquel il impose sa pression. Afin de

garantir la non-ébullition de l'eau primaire, la pression du CP est fixée à environ 155 bar, ce qui correspond à une température de saturation d'environ 350°C.

I-3. Générateur de vapeur et circuit secondaire

La chaleur emmagasinée dans le CP est transmise dans le circuit secondaire par l'intermédiaire du GV. Nous avons vu que la température de l'eau primaire est d'environ 330°C. La présence de réchauffeurs dans le circuit secondaire permet à l'eau secondaire d'entrer dans le GV à la température d'environ 230°C. Les performances actuelles des générateurs de vapeur utilisés dans les REP conduisent à une température maximale de sortie voisine de 290°C. Le type de générateurs de vapeur retenu par la quasi-totalité des constructeurs de chaudières nucléaires est schématisé dans la Figure I-7.



1. sortie de l'eau primaire
2. entrée de l'eau primaire
3. plaque tubulaire
4. patte de support et guidage
5. trou de poing
6. plaque entretoise
7. enveloppe du générateur
8. chemise du faisceau tubulaire
9. tube de chauffage
10. conduite circulaire de l'eau alimentaire
11. raccord d'entrée de l'eau alimentaire
12. séparateur (eau)
13. trou d'homme
14. séparateur (sécheur de vapeur)
15. sortie de vapeur

Figure I-7: Coupe d'un générateur de vapeur (GV) [8]

L'eau du CP pénètre à la base du GV et traverse ensuite un faisceau constitué d'environ six mille tubes en forme de "U" renversé. L'eau du circuit secondaire circulant autour des tubes en "U" se réchauffe, monte à ébullition puis est acheminée sous forme de vapeur vers le groupe turbo-alternateur qui transforme l'énergie thermique en électricité. Après son passage dans la turbine, la vapeur est retransformée en eau liquide *via* le condenseur et retourne vers le GV pour un nouveau cycle.

II- Accident nucléaire

Il y a un AG, lorsque survient un défaut de refroidissement du combustible et que les dispositifs de sûreté sont inopérants pour permettre d'évacuer la puissance résiduelle produite après l'arrêt du réacteur, cette puissance non dissipée conduit alors à la fusion du cœur.

La singularité d'un AG susceptible de survenir sur un réacteur nucléaire par rapport à toute autre installation industrielle non nucléaire tient à la potentialité d'émission massive de produits radioactifs dans l'environnement et aux conséquences radiologiques associées. La quantité de PF relâchée dans l'environnement est appelée "terme source". Un terme source est relatif à un isotope donné tel que l'iode 131 par exemple et à sa forme chimique, iode moléculaire ou iode organique par exemple. La réduction des incertitudes relatives à l'évaluation du terme source constitue une des activités de recherche conduites par l'IRSN.

II-1. Phénoménologie d'un accident par perte de réfrigérant (LOCA)

II-1.1. Phénoménologie dans le cas de la réversibilité de l'accident

Lors d'un accident par perte de réfrigérant primaire, l'événement initiateur est constitué d'une brèche dans le CP de refroidissement entraînant :

- **une perte d'eau de refroidissement** qui se déverse dans le puisard de l'EC,
- **une baisse importante de la pression à l'intérieur du CP.** Elle entraîne la baisse de la température de saturation de l'eau et sa mise en ébullition.

Ce phénomène entraîne à terme le "dénoyage" du cœur du réacteur menant à une élévation de température du réchauffement et à l'emballement de la réaction de fission. L'échauffement du cœur dénoyé conduit à une augmentation de la température se traduisant par la fusion des gaines de combustibles.

Si les systèmes de sauvegardes du réacteur fonctionnent, l'eau perdue à la brèche est rapidement compensée, le cœur du réacteur est ainsi renoyé et l'énergie emmagasinée dans le combustible peut être évacuée. A ce moment-là, les systèmes de sécurité (circuits d'injection de sécurité (RIS)) conduisent en quelques dizaines de secondes au renoyage du cœur. Le niveau de l'eau augmente progressivement dans la cuve du réacteur jusqu'au niveau des barres de combustible. Le remouillage des barres de combustible doit se faire lentement pour éviter une détérioration de l'assemblage de combustibles par choc thermique. C'est la

conduction axiale de la température le long des barres de combustible qui va permettre au “front de remouillage” de se propager. Au fur et à mesure du renoyage du cœur du réacteur, la vapeur qui s'échappe du CP est condensée par une rampe d'aspersion (circuit d'aspersion de secours EAS) située dans le dôme de l'EC du réacteur empêchant une montée de la pression dans l'enceinte. L'eau de ruissèlement est récupérée dans un puisard en partie inférieure du bâtiment où elle est pompée pour être réinjectée dans le cœur.

Ce type d'accident rentre dans la catégorie des accidents de dimensionnement avec un impact sanitaire associé très faible.

II-1.2. Phénoménologie dans le cas de l'irréversibilité de l'accident

La probabilité d'un AG conduisant à la fusion du cœur est très faible mais pas impossible; elle suppose la survenue d'une brèche primaire combinée à la défaillance de tous les systèmes de sécurité (circuit RIS et EAS) du réacteur et/ou d'erreurs humaines.

Dans ce cas, il y a un échauffement rapide du combustible, pour une température des barres de combustibles supérieure à environ 1200°C, une réaction exothermique correspondant à l'oxydation des gaines de combustible en zircaloy par la vapeur d'eau se produit. Cette réaction est très importante puisque l'enthalpie qu'elle dégage ($\Delta_r H \approx 132 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est comparable à celle dégagée par la puissance résiduelle (puissance persistante après l'arrêt de la réaction en chaîne), survient alors un accroissement rapide de la température dit “thermal run-away”. L'oxydation de la gaine produit une quantité importante de dihydrogène et d'oxyde de zirconium (ZrO_2) plus communément appelé zircone sur sa surface externe. La montée en température et la formation de gaz de fission dans les pastilles font augmenter la pression interne des crayons. Lorsque celle-ci dépasse la pression primaire, la surpression à l'intérieur du combustible conduit au gonflement de la gaine. Ce phénomène, appelé “ballonnement”, peut conduire à sa rupture et à celle de la couche de zircone la recouvrant. Selon les hypothèses couramment faites, la couche de zircone peut se rompre :

- au-delà d'une certaine température (typiquement 2000 – 2200°C),
- lorsque son épaisseur est plus faible qu'une valeur critique (environ 300 μm).

Sous l'effet de l'échauffement, les gaz (He, Xe, Kr) situés entre les pastilles de combustible et la gaine de zirconium, puis les PF les plus volatils (I, Cs, Rb, Te), sont relâchés. A terme, l'importante augmentation de la température du cœur du réacteur conduit à

Chapitre I : Contexte général et problématique

la fusion du combustible ($T_{\text{fus}}(\text{UO}_2)=2800^\circ\text{C}$) et à l'émission massive de PF et d'éléments issus de la dégradation des matériaux constitutifs des barres de contrôle et des structures (Fe, Zr ...).

Les barres de contrôle se dégradent à des températures plus basses que les crayons de combustible, soit par fusion pour les barres de type AIC, soit par oxydation/liquéfaction pour la partie en B_4C . L'oxydation du carbure de bore B_4C constituant des barres de contrôles nucléaire conduit à la formation de l'oxyde de bore B_2O_3 , d'espèces carbonés (CO , CO_2 , CH_4) et de H_2 en phase gazeuse. A haute température, l'oxyde de bore liquide s'évapore directement ou réagit avec la vapeur pour former de l'acide borique gazeux sous deux formes : l'acide métaborique (HBO_2) et l'acide orthoborique (H_3BO_3) [9]. Tout comme les PF, les espèces gazeuses/particulaires issues de la fusion et de l'oxydation des barres de contrôles sont transportées dans le CP puis atteignent en partie l'EC, une partie d'entre elles étant condensée dans le CP.

Lorsque la température de fusion du zircaloy ($T_{\text{fus}}=1800^\circ\text{C}$) est atteinte, le combustible et la couche de zircone sont partiellement dissous par le métal liquide (qui ne s'écoule pas hors de la gaine tant que la couche de zircone reste intacte). Cette dissolution peut conduire à un effondrement prématuré des crayons combustibles, à des niveaux de température inférieurs à la température de fusion de l'oxyde d'uranium UO_2 pur.

Une partie des matériaux de dégradation va se retrouver sous une forme liquide ou semi-liquide appelée "corium". Le corium va progressivement s'écouler vers le fond de la cuve rempli d'eau liquide. L'interaction du corium à plus de 2200°C et de l'eau liquide conduit à :

- une fragmentation plus ou moins fine du corium en particules,
- une production de vapeur intense pouvant provoquer une montée en pression importante dans le CP.

La montée en pression en vapeur d'eau à l'intérieur du cœur du réacteur peut conduire à un phénomène appelée "explosion de vapeur". Sous l'effet de cette explosion, le fond et le couvercle de la cuve peuvent être rompus et entraîner la projection d'éléments de structure vers l'EC provoquant son éventuelle perte d'étanchéité.

La perte d'étanchéité de l'EC peut également être induite par une surpression due à l'inflammation locale du dihydrogène produit par la dégradation du cœur dans l'enceinte. L'inflammation du dihydrogène peut prendre des formes lentes (déflagration lentes) ou plus rapides, voire explosives (déflagrations rapides, détonations). La présence de recombineurs catalytiques d'hydrogène limite néanmoins ce phénomène en favorisant l'oxydation du dihydrogène en vapeur d'eau au contact de plaques catalytiques.

En cas de rupture de la cuve, le corium se répand sur le radier du puits de cuve en béton. La mise en contact du corium et du béton ($T_{\text{fus}} \approx 1300^\circ\text{C}$ pour un béton siliceux) que l'on appelle l'interaction corium-béton (ICB) peut se traduire à terme par un percement du radier et des parois du puits de cuve qui peut mener à une fuite de produits radioactifs vers l'extérieur de l'EC.

Pour les différents modes de rupture du confinement, les rejets dans l'environnement dépendent des conditions affectant le transfert des PF dans l'installation. Ce transfert dépend principalement de la nature physico-chimique des PF : gaz ou aérosols. Le comportement de l'iode nécessite une attention particulière, compte-tenu de sa complexité et de l'impact radiologique prépondérant à court terme de cet élément. Pour les conséquences à plus long terme d'un accident, une attention particulière doit être apportée à d'autres types de radioéléments tels que le ^{137}Cs ou le ^{90}Sr .

II-2. Relâchement des produits de fission

II-2.1. Propriétés des produits de fission

La fission (généralement dissymétrique) de l'uranium ou du plutonium donne naissance à deux fragments de fission : un atome léger et un atome lourd. Les fragments de fission (généralement radioactifs) décroissent par désintégrations radioactives successives jusqu'à atteindre une forme stable ou quasi stable appelée produits de fission. La connaissance de la quantité de PF dans le combustible, la détermination du taux de relâchement et la compréhension des mécanismes de relâchement des PF hors du combustible est primordiale pour mesurer les conséquences radiobiologiques des AG.

Les PF peuvent être regroupés selon leurs formes physico-chimiques. Ils sont généralement classés en quatre groupes, en fonction de leur volatilité [10] comme décrit ci-après.

II-2.1.1. Gaz et produits de fission volatils

Dans cette catégorie nous trouvons principalement le krypton (Kr), le xénon (Xe), l'iode (I), le césium (Cs), le brome (Br), le rubidium (Rb), le tellure (Te) et l'antimoine (Sb). Leur relâchement est quasi-complet avant même d'atteindre la formation du bain fondu. La cinétique de relâchement de tous ces éléments est accélérée en conditions oxydantes et légèrement retardée pour Te et Sb par interaction avec l'étain des gaines.

Les PF les plus volatils sont relâchés dans la cuve, transportés et partiellement déposés dans le CP puis dans l'EC, d'où ils peuvent atteindre l'extérieur par les chemins de fuite et ainsi contaminer l'environnement. Les isotopes les plus radiotoxiques sont dans ce cas :

- **à court terme :** ^{133}Xe , ^{132}Te , ^{132}I , ^{131}I ,
- **à long terme :** ^{134}Cs , ^{137}Cs .

II-2.1.2. Produits de fission semi-volatils

Dans cette famille, nous trouvons les éléments suivants : le molybdène (Mo), le baryum (Ba), l'yttrium (Y), le rhodium (Rh). Ils sont caractérisés par un relâchement qui peut être très élevé, dans certains cas équivalent à celui des PF volatils, c'est-à-dire quasi-complet, mais comportant, d'une part, une très grande sensibilité aux conditions oxydo-réductrices, et donnant lieu, d'autre part, à une rétention importante dans les structures supérieures de la cuve et le CP.

II-2.1.3. Produits de fission peu volatils

Les éléments contenus dans cette classe de PF sont principalement : le strontium (Sr), le niobium (Nb), le ruthénium (Ru), le lanthane (La), le cérium (Ce), l'euporium (Eu), le neptunium (Np). Ils sont caractérisés par un relâchement faible mais significatif, de l'ordre de 3 à 10 % pendant la phase de dégradation des crayons de combustibles (avant la perte de géométrie du cœur). Néanmoins, ce relâchement peut atteindre des valeurs bien plus élevées pour des combustibles à très haut taux de combustion (15 à 30 % de relâchement ont été

mesurés pour Nb, Ru et Ce sur un combustible UO_2 à un taux de combustion de 70 GWj/t^i) ou dans des conditions particulières (cas du Ru pour un gaz porteur vapeur-air). On s'attend toutefois à ce que leurs rétentions dans les structures supérieures de la cuve et dans le CP soient très importantes. Les isotopes les plus radiotoxiques sont dans ce cas :

- **à court terme** : ^{144}Ce , ^{140}La , ^{95}Nb
- **à long terme** : ^{90}Sr .

Pour des scénarii² particuliers d'AG avec circulation d'air dans le cœur, on a potentiellement:

- **à court terme** : ^{103}Ru ,
- **à long terme** : ^{106}Ru .

II-2.1.4. Produits de fission non volatils

Les quatre éléments principaux appartenant à cette classe sont : le zirconium (Zr) le néodyme (Nd), l'uranium (U) et le plutonium (Pu). Les radio-isotopes les plus significatifs sont :

- **à court terme** : ^{95}Zr ,
- **à long terme** : ^{144}Nd , ^{239}Pu , ^{238}U .

II-2.2. Comportement des produits de fission dans le combustible

La répartition et la migration des PF dans la pastille se font selon un gradient de concentration radial et un gradient de température inverse.

II-2.2.1. Gradient de concentration radial

La répartition des PF au sein de la pastille de combustible est influencée par la faiblesse de l'énergie des neutrons thermiques responsables de la fission. Cette énergie est plus élevée en périphérie qu'au centre de la pastille où les neutrons ont perdu une bonne partie de leur énergie cinétique. Ainsi, 60 % des PF créés se retrouve en périphérie de la pastille. Il peut y avoir une redistribution des PF induite par l'irradiation en fonction du gradient de concentration. Les PF peuvent diffuser par un mécanisme intergranulaire, à la surface des grains ou en phase gazeuse le long des joints de grains [11].

ⁱ Le GigaWatt jour par tonne (unité de taux de combustion du combustible) est une unité usuelle donnant le niveau d'irradiation des assemblages combustibles, exprimée sous la forme de l'énergie extraite de l'assemblage en réacteur par tonne d'uranium initial.

II-2.2.2. Gradient de température inverse

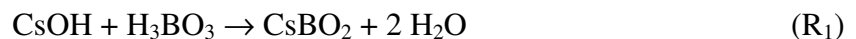
Le fluide caloporteur entourant les crayons de combustibles amène un refroidissement de la périphérie de la pastille avec une température plus élevée au centre de la pastille. Le gradient de température provoque la migration des PF du centre de la pastille vers la périphérie au travers des joints de grains.

A haute température (au-delà de 1100°C), les atomes diffusent jusqu'aux joints de grains et les PF migrent vers la périphérie de la pastille. Les gaz rares (Kr, Xe) se mélangent à l'hélium de remplissage et dégradent le transfert thermique du fait de leur mauvaise conductibilité conduisant à une élévation de la température du combustible et une activation du relâchement.

II-2.3. Interaction du bore avec le césium

Des études expérimentales ont montré que le césium est relâché principalement sous la forme d'hydroxyde de césium CsOH et d'iodure de césium CsI [12-14].

La majorité des composés de césium répertoriés sont relâchés durant les premiers stades de l'accident avant la fusion du combustible. Or, l'acide borique est une des sources majeures d'aérosol lors du relâchement du césium. L'hydroxyde de césium réagit rapidement en phase gazeuse avec l'acide borique [14, 15] pour former principalement des borates de césium selon la réaction globale suivante :



Les borates de césium sont relativement non volatils en comparaison avec l'hydroxyde de césium ; ils vont en grande partie condenser et former des aérosols dans le CP.

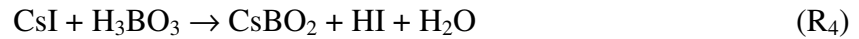
L'hydroxyde de césium réagit également avec l'iode et l'hydrogène pour former de l'iodure de césium (CsI) [16, 17] selon la réaction



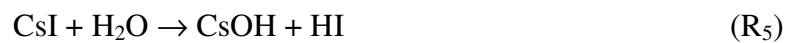
CsI peut également être formée par la réaction de recombinaison biatomique [17]



En présence d'un excès d'acide borique, celui-ci va réagir avec CsI selon la réaction suivante :



Il est important de noter que la réaction de CsI avec l'acide borique peut former une espèce iodée volatile, il s'agit de HI. Kress et al. ont montré [18] que la réaction (R₄) pourrait également résulter de la combinaison de la réaction (R₁) avec la réaction (R₅) de conversion de CsI en HI :



Ainsi, la présence de bore va fortement influencer la chimie du césium [19] et par effet induit celle de l'iode.

II-3. Produits de fission dans le circuit primaire

Les PF et matériaux de structure sont relâchés depuis le cœur jusqu'au CP essentiellement sous forme de vapeurs. Celles-ci se refroidissent dans la partie haute de la cuve puis dans le CP où se produisent un certain nombre de phénomènes physico-chimiques, comme schématisé en Figure I-8.

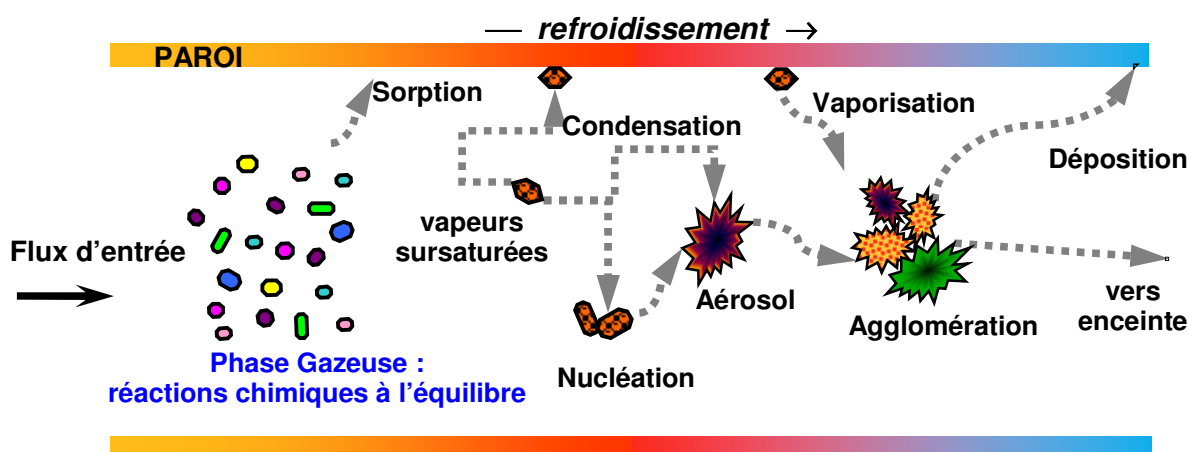


Figure I-8: Schéma représentant les types de processus physico-chimiques survenant dans le circuit primaire d'un REP

II-3.1. Nucléation homogène et hétérogène

Lors de la nucléation homogène, les vapeurs en sursaturation se condensent pour former des fines particules. Lors de la nucléation hétérogène, elles se condensent sur des aérosols déjà présents, composés d'éléments moins volatils.

II-3.2. Coagulation (ou agglomération)

Les aérosols formés par nucléation en suspension dans la vapeur d'eau sont soumis à la diffusion brownienne, à la turbulence et à la gravité (sédimentation). Le mouvement induit par ces phénomènes conduit à des collisions entre particules provoquant leur agglomération au cours de leur transport.

II-3.3. Dépôt par condensation de vapeur

Les vapeurs de PF et de matériaux de structure émises depuis le cœur vont en partie se déposer par condensation sur les parois du CP. Ce phénomène de dépôt est généralement décrit en utilisant une analogie entre transfert de matière et transfert de chaleur. Ce phénomène est piloté par les pressions saturantes des molécules.

II-3.4. Vaporisation

Il s'agit du phénomène inverse du dépôt par condensation de vapeur. Lorsque les conditions changent (température, concentration des vapeurs), les vapeurs déposées peuvent se revolatiliser. D'autres phénomènes annexes se produisent à l'intérieur du CP de refroidissement comme les dépôts par diffusion brownienne où les dépôts par impaction.

III- Recherche dans le domaine des AG : Programme expérimental PHEBUS-PF

L'accident du réacteur n°2 de la centrale nucléaire américaine de Three Mile Island, le 28 mars 1979, s'est traduit par la fusion de la moitié du cœur du réacteur et des rejets de PF. Cet accident a été l'initiateur pour de nombreux organismes internationaux à mettre en place un ensemble de programmes expérimentaux de recherche en sûreté complétés par le développement de nombreux modèles de simulation permettant de prédire le déroulement et les conséquences de tels accidents. Ces recherches ont été amplifiées après l'accident de Tchernobyl. Les résultats de ces recherches ont également permis d'améliorer la conduite à tenir des opérateurs en cas d'accident ainsi que la gestion post-accidentelle des accidents.

Ainsi, le programme expérimental Phébus-PF [20, 21], a été l'un des principaux programmes de recherche internationaux consacrés aux AG (avec fusion de cœur). Ce programme qui comportait cinq essais s'est déroulé de 1988 à 2006. Ce programme reproduisait à l'échelle 1/5000^{ème} un accident de perte de réfrigérant. Il s'agit d'expériences globales, c'est-à-dire reproduisant de la manière la plus réaliste possible les phénomènes physiques attendus lors d'un accident de fusion de cœur, c'est-à-dire de la dégradation du combustible jusqu'à la formation d'un bain fondu, la production d'hydrogène, le relâchement et le transport des PF, la physique des aérosols et la chimie dans le CP et l'EC.

Les deux principaux objectifs du programme Phébus-PF sont :

- d'acquérir des données sur les phénomènes couplés survenant lors d'un AG, depuis la fusion du cœur du réacteur jusqu'au relâchement des produits radioactifs (composition, états, transport, interactions) afin de valider les modèles existants ;
- d'identifier les points d'amélioration nécessaires concernant les logiciels de simulation des AG.

A l'intérieur de l'installation Phébus-PF, le cœur du réacteur présente une section dite "en pile" constituée d'une grappe de 20 crayons de combustible irradiés, à l'exception de l'essai FPT-0 (20 crayons vierges) et FPT-4 (configuration lits de débris), et d'un crayon central simulant une barre de contrôle (AIC ou B₄C). Les PF relâchés sont ensuite transportés dans des lignes régulées en température pour représenter les conditions de transport dans le CP (Figure I-9).

Ces lignes régulées présentent :

- **La branche chaude sortant du cœur du réacteur** : c'est une première ligne horizontale dont les parois sont régulées en température à 700°C,
- **La branche froide en aval du GV** : c'est une ligne horizontale dont les parois sont régulées en température à 150°C,
- **Le GV entre les deux branches** : c'est un tube en forme de "U" inversé de 4 m de haut où existe un fort gradient thermique.

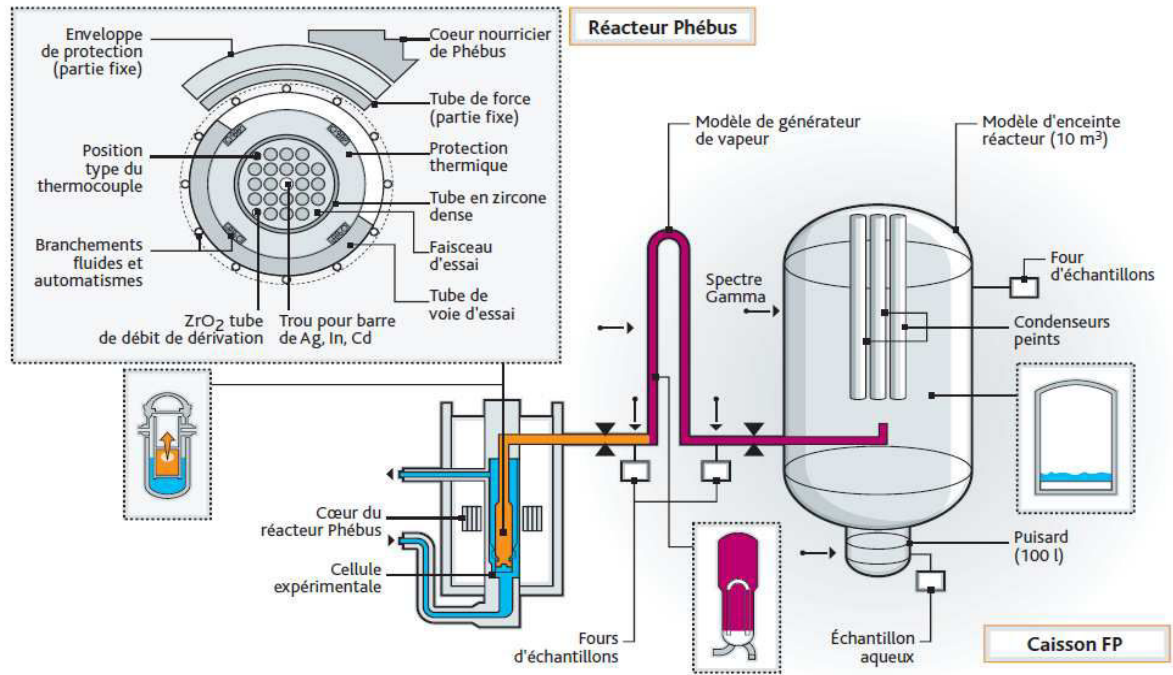


Figure I-9 : installation PHEBUS-PF [22]

Le circuit débouche dans l'EC, simulée par un réservoir d'un volume de 10 m³ dont la surface est électropoliée et qui comprend :

- **le puisard du réacteur** en partie inférieure, simulé par un volume de 120 litres rempli d'une solution tamponnée,
- **un volume gazeux,**
- **des surfaces peintes sèches ou condensantes** en partie supérieure pour simuler les interactions iode-peinture.

Ces trois zones sont reproduites à l'échelle 1/5000^{ème} par rapport à un REP de type 900 MWe et sont finement instrumentées. Les conditions expérimentales et les objectifs principaux des 5 essais sont décrits dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Conditions expérimentales et objectifs principaux des essais PHEBUS-PF

[23]

Essai	Objectif Principal	Conditions expérimentales			
		Zone combustible	Circuit Primaire	Enceinte de confinement	Date
FPT-0	Progression bain fondu & relâchement PF sous vapeur d'eau	Combustible vierge 1 crayon Ag-In-Cd ré-irradiation	Pas de condensation de la vapeur d'eau dans le GV	Puisard pH=5	2/12/93
FPT-1	Idem FPT-0 avec combustible irradié	Combustible BR3 ⁱⁱ Irradié à 23 GWj/t 1 crayon en Ag-In-Cd ré-irradiation	Idem FPT-0	Idem FPT-0	26/07/96
FPT-2	Idem FPT-1 avec relâchement PF sous mélange riche en hydrogène et chimie EC différente	Idem FPT-1 Combustible BR3 Irradié à 32 GWj/t	Idem FPT-1 avec effet de l'injection d'acide borique	pH = 9 puisard évaporant	12/10/00
FPT-3	Idem FPT-2 sauf barre de commande	Idem FPT-1 Combustible BR3 Irradié à 24 GWj/t 1 crayon en B ₄ C	Idem FPT-0	pH = 9 puisard évaporant échantillon de recombineurs	18/11/04
FPT-4	Relâchement PF peu volatils & actinides d'un lit de débris UO ₂ -ZrO ₂	Combustible irradié à 24 GWj/t Pas de ré-irradiations	Pas de circuit ni d'EC Ajout de filtres intégraux en aval du dispositif d'essai. Analyses chimiques des échantillons prélevés		22/07/99

L'essai FPT-3 est le dernier effectué en 2004 dans les mêmes conditions que FPT-2, mais avec une barre de contrôle en B₄C et un puisard acide évaporant. Sa particularité réside dans la mise en œuvre, avec le combustible test, d'un matériau neutrophage en carbure de bore (B₄C), utilisé notamment dans les REP type 1300 MWeⁱⁱⁱ, au lieu de l'alliage argent-indium-cadmium (AIC) mis en œuvre lors des essais précédents et utilisé dans les REP type 900 MWe. L'essai FPT-3 permet d'étudier l'influence des barres de contrôle en B₄C sur la dégradation du combustible et le comportement des PF.

De manière générale, un essai se déroule en deux phases successives :

- *Phase de dégradation*

Cette phase dure entre 5 et 6 heures. La pression dans les circuits expérimentaux est fixée à 2 bar et le débit d'injection de vapeur d'eau à 0,5 g.s⁻¹ (l'acide borique a été ajouté à la vapeur d'eau avec une concentration de 1000 ppm).

ⁱⁱ Combustible irradié dans le réacteur belge BR3 (Belgian Reactor 3).

ⁱⁱⁱ Le MégaWatt électrique (MWe) correspond à la puissance électrique dégagée par un réacteur.

La puissance dans la grappe d'essai augmente par rampe et par paliers successifs entraînant le relâchement des PF et leur transport dans le CP et dans l'EC et ce, jusqu'à l'obtention des objectifs de dégradation visés, à la suite de quoi le réacteur est arrêté.

- *Phase dite "expérimentale"*

La phase expérimentale est une phase à long terme de 4 jours, qui comporte 3 étapes successives :

- **une phase "aérosol"** d'environ 40 heures, dédiée à l'analyse des mécanismes de dépôt des aérosols dans l'enceinte,
- **une phase de "lavage"** de 13 minutes, visant à transférer les aérosols déposés sur le fond hémisphérique du réservoir où ils ont sédimenté, vers le puisard,
- **une phase de chimie** de deux jours, consacrée à l'étude de la chimie de l'iode dans l'EC.

IV- Chimie de l'iode en conditions AG

IV-1. Généralités

A température ambiante, l'iode sous sa forme moléculaire (I_2) est un solide cristallin de couleur noire et d'aspect légèrement métallique qui se sublime aisément à température ambiante. En tant qu'halogène, l'iode est très réactif et se combine aisément à un grand nombre de métalloïdes et de métaux.

Les principales formes d'iode radioactif présentes dans un rejet d'effluents radioactifs provenant d'un réacteur nucléaire sont :

- **l'iode moléculaire** (I_2) présent sous forme gazeuse,
- **l'iode organique**, dont une forme courante est l'iodure de méthyle (CH_3I), présent sous forme gazeuse,
- **l'iode particulaire** (aérosols) dont le diamètre des particules est variable (avec possibilité d'agrégation).

IV-2. Risque sanitaire

L'iode-131 est l'un des principaux contributeurs à la dose à court terme du fait de sa fixation sur la thyroïde par inhalation ou ingestion. Il possède une période physique de 8,02 jours et une période effective de 7 jours. C'est un émetteur rayons X, gamma (la raie

principale est de 364 keV avec 81 % d'émission) et bêta (la raie principale est de 606 keV avec 90 % d'émission).

L'iode-131 est un isotope important du point de vue radiotoxicologique en raison de sa grande mobilité dans l'environnement, de sa bonne assimilation dans l'organisme et de son accumulation dans la glande thyroïde. Sa radiotoxicité est forte, elle classée dans le groupe numéro 2 selon la classification^{iv} du décret 88-521 du 18 avril 1988[24].

Employée à faible dose, l'iode-131 est utilisé comme traceur pour des diagnostics en médecine nucléaire en raison de ses rayons gamma à 364 keV. Il suffit de quelques atomes radioactifs administrés par voie sanguine pour suivre le devenir des atomes d'iode. Ils s'intègrent à des molécules qui se transforment en hormones de la thyroïde. Cette propriété est utilisée pour des applications thérapeutiques, on effectue ainsi des scintigraphies qui permettent d'observer l'activité de la thyroïde et la présence d'éventuelles anomalies comme des nodules (NB : pour ces scintigraphies, on utilise de plus en plus depuis quelques années un autre isotope de l'iode, l'iode-123, émetteur gamma dont la période n'est que de 13,2 heures). A plus forte dose, l'iode-131 est aussi utilisé pour les radiothérapies des cancers de la thyroïde.

Une fois relâchés dans l'environnement, les isotopes de l'iode suivent les processus de transfert habituels : dispersion au sein du milieu récepteur, dépôt, captation par les organes aériens des végétaux, absorption racinaire et ingestion par l'animal.

Le comportement de l'iode dans l'environnement varie selon la forme physico-chimique sous laquelle il a été émis : les formes organiques se déposent plus lentement et sont moins bien retenues par la végétation que les formes moléculaires ; les formes particulières ont un comportement intermédiaire.

Il faut noter que :

- du fait de sa période courte, l'iode-131 échappe à certaines voies de transfert lorsque celles-ci sont lentes (transfert aux végétaux par voie racinaire),

^{iv} Il existe 4 groupes de radiotoxicité : groupe 1 : très forte radiotoxicité, groupe 2 : forte radiotoxicité, groupe 3 : radiotoxicité modérée, groupe 4 : faible radiotoxicité.

- ingéré par les animaux en période de lactation, l'iode se retrouve rapidement dans le lait (quelques heures après l'ingestion, le maximum apparaissant au bout de trois jours).

L'iode libre se concentre majoritairement dans la thyroïde où la concentration y est maximale 24 heures environ après l'incorporation. En raison de son caractère lipophile, son absorption cutanée est très importante. Chez la femme enceinte, l'iode est transféré dans la glande thyroïde du fœtus et dans le lait maternel.

L'iode apporté par l'alimentation est rapidement absorbé (90 % en 1 heure) au niveau de l'estomac et de l'intestin grêle et se retrouve dans le plasma sanguin. De même, l'iode inhalé est transféré rapidement en totalité au sang. Le modèle biocinétique pour l'iode, décrit dans la Publication 67 (1993) de la Commission Internationale de Protection Radiologique (CIPR) [25], suppose que 30% de la fraction d'iode présent dans le sang s'accumule dans la thyroïde et que les 70% restants sont éliminés directement dans l'urine. La période biologique dans le sang est de 0,25 jour.

Les iodures incorporés dans les hormones thyroïdiennes quittent la thyroïde avec une période d'environ 80 jours et pénètrent dans d'autres tissus où ils sont retenus avec une période de 12 jours. 80 % des iodures sont alors présents dans la circulation sanguine et ils peuvent être alors recaptés par la thyroïde ou excrétés dans les urines avec une période effective de 6 heures environ ; 20 % est excrété dans les fèces sous forme organique.

Une mesure de protection particulière à l'iode consiste à administrer de l'iode stable par voie orale (tablettes de comprimés d'iodure de potassium de 130 mg soit 100 mg d'iode stable) afin d'empêcher la fixation de l'iode radioactif par blocage du fonctionnement thyroïdien. Cette administration doit être effectuée dans les meilleurs délais sans dépasser quelques heures après la contamination.

IV-3. Synthèse des résultats PHEBUS-PF pour l'iode

Les résultats pour l'iode des quatre essais PHEBUS-PF réalisés avec une EC sont reportés en Tableau I-2.

Tableau I-2: résultats des quatre essais PHEBUS-PF [23]

Conditions et localisation	Données expérimentales	FPT-0	FPT-1	FPT-2	FPT-3
Taux de combustion	GW _{j,t} .U	~ 0	~ 23	~ 32	~ 24
Barres de contrôle	/	Ag-In-Cd	Ag-In-Cd	Ag-In-Cd	B ₄ C
Débits gazeux	/	Vapeur riche	Vapeur riche	Vapeur pauvre avec H ₃ BO ₃	Vapeur pauvre
Inventaire en iode dans le cœur	(g)	0,036	1,12	1,57	1,19
Relâché du combustible	(%) ^a	87 ± 13	84 ± 16	72,0 ± 5,6	75 ± 16
Fraction gazeuse à la brèche	(%) ^b	< 2	< 1	< 1	87 ± 3
Arrivée dans l'EC	(%) ^a	63 ± 13	64 ± 13	56,7 ± 10,2	34 ± 17
	En phase gazeuse à 4 jours (%)	0,06 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,010 ± 0,002	0,08
	Avec spéciation	~80% iode organique ~20% I ₂	~80% iode organique ~20% I ₂	~15% iode organique ~85% I ₂	~10% iode organique ~90% I ₂

^a les pourcentages sont exprimés en fonction de l'inventaire d'iode dans le cœur.

^b les pourcentages sont exprimés en fonction de la quantité d'iode arrivant dans l'enceinte.

Les principaux enseignements sont :

- un pourcentage élevé relâché du combustible (75-90%),
- une rétention dans le CP de l'ordre de 20% sauf pour FPT-3 où cette valeur est plus élevée mais probablement en raison de la formation d'un bouchon de bore,
- la fraction gazeuse à la brèche varie fortement d'un essai à l'autre. En présence de B₄C (ou absence d'AIC), la fraction d'iode gazeux est beaucoup plus importante ;
- lors des essais FPT-0, FPT-1 et FPT-2, la mise en évidence d'importantes fractions d'argent relâchées a montré l'importance du rôle de l'argent vis-à-vis du piégeage de l'iode en phase liquide dans l'EC via la formation d'AgI insoluble. La cinétique de réaction de l'iode avec l'argent est suffisamment rapide pour inhiber/réduire le transfert attendu de l'iode vers la phase gazeuse lié à la production d'iode moléculaire et d'iodure organique en phase liquide.
- la présence d'iode moléculaire et d'iodure organique en phase gazeuse dont les proportions varient en fonction des conditions et notamment du pH.

Dans le CP, deux zones principales de rétention des PF ont été identifiées au cours des essais PHEBUS-PF. Ces zones, où les températures de paroi et de fluide chutent brutalement, sont la portion verticale de la branche chaude du CP située immédiatement au-dessus de la grappe de combustible (refroidissement maximal d'environ 1700 à 700°C) appelée par la suite "ligne verticale" et la branche ascendante du GV (refroidissement de 700 à 150°C).

Lors des essais FPT-0 et FPT-1, la plupart des éléments sont transportés sous forme d'aérosols dans la branche chaude du CP réglée à 700°C, à l'exception de l'iode, du cadmium et partiellement du césium. Dans ces essais, l'iode et le cadmium se déposent principalement en quantités importantes à l'entrée du GV par condensation.

L'existence de différentes formes chimiques de l'iode transportées sous forme vapeur en branche chaude du CP a pu être mise en évidence grâce à l'analyse des condensats déposés sur les parois des lignes de prélèvement, dans une zone où la température chutait d'environ 400 à 150°C. Au moins deux espèces ont pu être différenciées : l'iodure de césium (CsI) détecté uniquement après la phase d'oxydation principale des gaines et une deuxième espèce plus volatile non identifiée à ce jour.

Pour l'essai FPT-3, l'iode est relâché dans le réservoir essentiellement sous forme gazeuse (la fraction moyenne d'iode gazeux dans l'atmosphère pendant la phase de dégradation est d'environ 87 %). La nature du crayon absorbant (B_4C pour FPT-3 au lieu de l'alliage AIC pour les précédents essais) semble avoir un impact significatif sur la forme physico-chimique de l'iode relâché.

De manière générale, au delà de 24 heures un équilibre est atteint entre les réactions de formation et de destruction de l'iode volatil quand sa concentration dans l'enceinte devient constante. Par ailleurs, les réactions radiolytiques en phase gazeuse sont déterminantes pour :

- **la spéciation des espèces iodées** à long terme,
- **l'évaluation des rejets accidentels** dans l'environnement en cas de perte d'intégrité de l'EC, à cause d'un éventage à travers des filtres ou du percement du radier.

A l'issue du programme Phébus-PF, le programme international "Terme Source" [23] a été lancé en 2005, conjointement par l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et Electricité de France (EDF). Ce programme se subdivise en une série de sous-programmes relatifs notamment à la chimie de l'iode, en particulier au travers du programme CHIP (Chimie de l'iode dans le circuit primaire)[26].

IV-4. Présentation du programme CHIP

Le programme expérimental CHIP a été mis en place afin d'améliorer la compréhension de la chimie de l'iode dans le CP, il s'organise autour de 4 lignes conductrices:

- la mesure de l'iode gazeux (quantité et nature) à basse température des espèces gazeuses de l'iode susceptibles d'être présentes à la brèche du CP pour des conditions d'essais variables,
- la détermination de la nature chimique des aérosols formés par micro-spectrométrie Raman,
- la détermination par chimie computationnelle des données thermodynamiques et paramètres cinétiques conduisant à la formation de ces espèces lorsque celles-ci sont incertaines ou qu'il n'y a pas de données dans la littérature,

- le développement de modèles cinétiques impliquant le transport de l'iode.

Compte-tenu de la complexité des systèmes chimiques mis en jeu, les objectifs précédents seront traités au niveau expérimental selon deux lignes d'expérimentation :

- **la ligne “analytique”** vise à étudier un nombre réduit d'éléments chimiques pour faciliter l'analyse de la phase gazeuse. Compte-tenu de la présence du gaz porteur et de l'iode, il s'agit au moins de systèmes quaternaires de type {X-I-O-H} [27],
- **la ligne “phénoménologique”**, schématisée en Figure I-10, où il est possible d'injecter simultanément un nombre plus important d'éléments tels que le Cs, Mo, B, ...

Les données obtenues permettront de développer et valider les modèles de transport de l'iode dans le CP intégrés dans le logiciel ASTEC/SOPHAEROS.

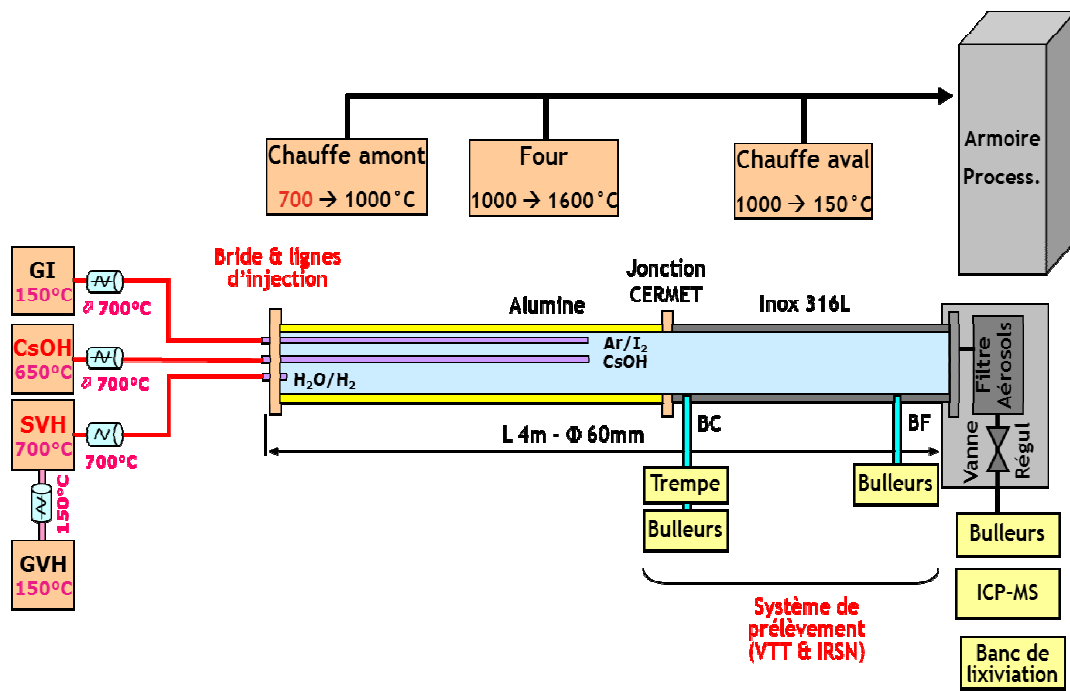


Figure I-10 : Dispositif expérimental CHIP-LP implanté à l'IRSN Cadarache

VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus) : Centre national de recherche Finlandais ; ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) : Spectrométrie de masse utilisant la technologie du plasma ; BF : Branche Froide ; BC : Branche chaude ; GI : Générateur d'Iode ; GVH : Générateur Vapeur Hydrogène.

V- Présentation du système de logiciel ASTEC

Le code ASTEC simule l'ensemble de la phénoménologie de l'accident grave pour différents types de réacteur. Ce logiciel est développé par l'IRSN en collaboration avec son homologue allemand GRS (Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit mbH) [28]. Son domaine d'application inclut également la R&D et donc l'interprétation et la réalisation d'études supports aux programmes expérimentaux.

Le logiciel ASTEC est à l'état de l'art et englobe donc l'ensemble des connaissances de R&D acquises concernant les AG sous forme de modèles intégrés. Ces modèles permettent de simuler numériquement l'ensemble des phénomènes thermomécanique et physico-chimiques survenant lors d'un accident de fusion du cœur depuis l'événement initiateur jusqu'au rejet des PF hors de l'EC.

Il est constitué de différents modules (IODE, CESAR, ELSA, etc.) présentés en Figure I-11. Le module SOPHAEROS [29, 30] a pour rôle de simuler la chimie en phase gazeuse et le transport des aérosol dans le CP.

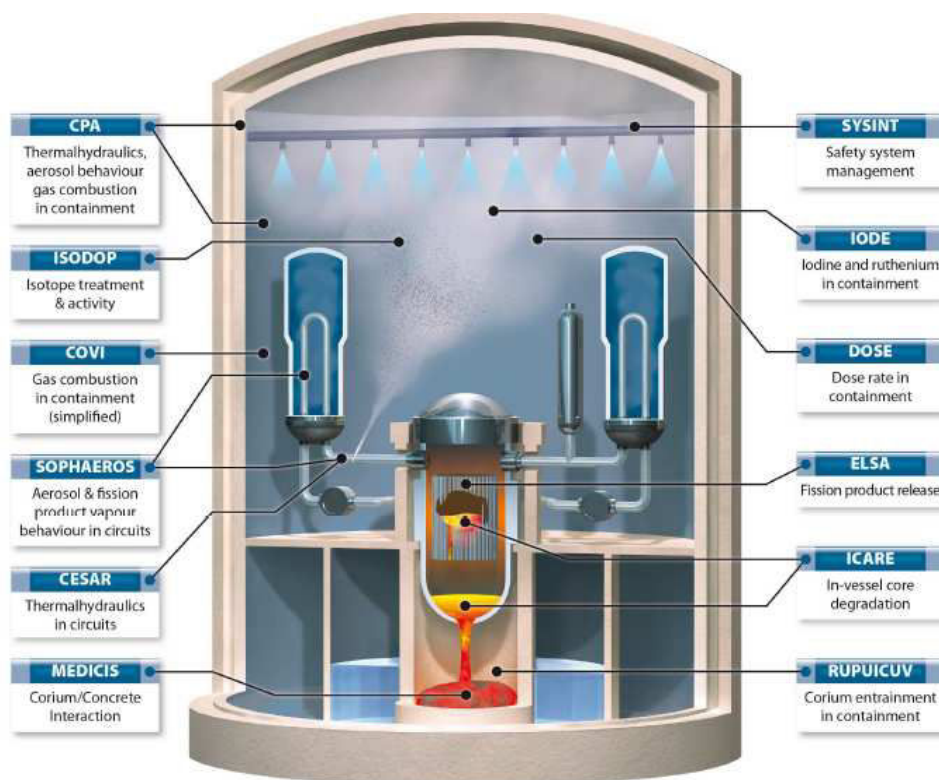


Figure I-11 : Structures du logiciel ASTEC [31]

Les travaux développés au cours de cette thèse ont pour objectifs d'enrichir la modélisation du code SOPHAEROS (voir chapitre VI).

VI- Objectifs de la thèse

Les résultats des essais intégraux PHEBUS-PF ont montré que la composition des barres de contrôle peut jouer un rôle notable dans la spéciation et le transport de l'iode dans le CP. Ainsi, l'essai FPT-3 (barres de contrôle en B_4C) a montré qu'une fraction très importante d'iode gazeux est issue du CP et arrive dans l'EC. Cette fraction, bien que non négligeable, est beaucoup plus faible pour les autres essais. Une des hypothèses serait que l'iodure de césium réagirait avec l'acide borique (H_3BO_3) formé en grande quantité par l'oxydation des barres de contrôle en B_4C pour conduire à la formation de borates de césium (en particulier de $CsBO_2$), limitant donc la formation d'aérosols de CsI.

Aussi, le sujet de cette thèse porte sur l'étude des borates de césium susceptibles d'être formés dans le CP, avec un impact sur la spéciation de l'iode.

Les simulations des essais PHEBUS-PF réalisés à ce jour à l'aide du logiciel ASTEC ne permettent pas de reproduire de manière quantitative les résultats expérimentaux et notamment la fraction gazeuse d'iode arrivant dans l'EC [5, 32]. L'écart entre simulations et mesures pourrait avoir deux causes principales ; la première est liée soit à la non-complétude de la base de données thermodynamiques pour les molécules gazeuses soit à des incertitudes sur certaines données renseignées dans la base de données MDB (Material DataBank) d'ASTEC ; la seconde pourrait être liée à l'hypothèse forte qui est faite pour le calcul de la composition gazeuse c'est-à-dire considérer les espèces à l'équilibre thermodynamique quelle que soit la température et quelle que soit la composition du mélange gazeux. L'hypothèse de possibles limitations cinétiques tendrait à favoriser la persistance d'iode gazeux à basse température.

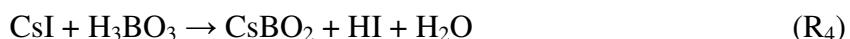
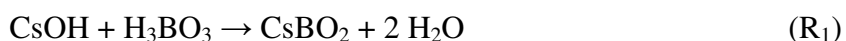
Pour mettre en évidence ces limitations cinétiques l'IRSN réalise des essais expérimentaux dans le cadre du programme CHIP.

Pour réévaluer certaines données thermodynamiques ou obtenir des données sur la cinétique de certaines réactions chimiques d'intérêt, des méthodes de chimie théorique sont utilisées permettant de calculer les propriétés physico-chimiques à l'échelle moléculaire et macroscopique d'espèces dont le comportement chimique pourrait influencer la spéciation de

l'iode à la brèche. Les données thermochimiques et les paramètres cinétiques calculées vont permettre d'améliorer la banque de données du code de simulation ASTEC/SOPHAEROS.

Les objectifs de cette thèse sont dans un premier temps, de déterminer les paramètres structuraux (géométrie, fréquences vibrationnelles) des espèces de type $Cs_xB_yO_z$ susceptibles de se former en phase gazeuse, puis de calculer leurs propriétés thermochimiques tels que l'enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ_{298K}$), l'entropie standard absolue à 298 K (S°_{298K}) et les capacités calorifiques à pression constante ($C_{p,T}^\circ$) dans la gamme de température 300-3000 K.

Dans un second temps, une étude mécanistique a été effectuée sur les deux réactions principales, (R₁) et (R₄), conduisant à la formation du borate de césium le plus stable, en l'occurrence CsBO₂.



Une étude de la microsolvatation de CsBO₂ a été effectuée en vue d'approfondir la connaissance de la réaction (R₁) du côté produits ainsi que des différents conformères des complexes moléculaires qui pourraient se former entre H₂O et les isomères de CsBO₂.

L'ensemble des données acquises permettront de conforter ou d'améliorer les modèles dans le code ASTEC, les résultats des essais CHIP [33] servant de base de validation à ces modèles.

VII- Références

- [1] http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:INES_fr.svg.
- [2] J. Libmann, Eléments de sûreté nucléaire, EDP science, 2000.
- [3] <http://tom624.free.fr/nucleaire/fonct.htm>.
- [4] http://www.kkg.ch/fr/i/cuve-du-reacteur-_content---1--1066.html.
- [5] http://www.kkg.ch/fr/i/comment-fonctionne-une-centrale-nucleaire-_content---1--1240.html.
- [6] http://www.kkg.ch/fr/i/assemblage-combustibles-_content---1--1072.html.
- [7] http://www.kkg.ch/fr/i/grappes-de-commande-_content---1--1073.html.
- [8] http://www.kkg.ch/fr/i/generateurs-de-vapeur-_content---1--1074.html.
- [9] G. Repetto, O. De Luze, N. Seiler, K. Trambauer, H. Austregesilo, J. Birchley, S. Ederli, J.S. Lamy, B. Maliverney, T. Drath, et al., Prog. Nucl. Energ., 52 (2010) 37.
- [10] IRSN, CEA, R&D relatives aux accidents graves dans le réacteur à eau pressurisée : bilan et perspectives, Rapport IRSN-2006/73Rev1, 2006.
- [11] G. Niçaise, Interprétation du relâchement de Cs, Mo, Ba, I, Ru dans les essais VERCORS, VERCORS HT et VERCORS RT, Rap. tech SEMIC-2004-037, 2004.
- [12] R.J. Lemire, J. Paquete, D.F. Torgerson, D.J. Wren, J.W. Fletcher, Assessment of iodine behaviour in reactor containment building from a chemical perspectives, AECL-6812 . 1981.
- [13] F. Garisto, Thermodynamics of iodine, caesium and tellurium int the primary heat-transport system under accident condition, AECL-7782., 1983.
- [14] B.R. Bowsher, Prog. Nucl. Energ., 20 (1987) 199.
- [15] J.W. Mellor, A comprehensive treatrise on inorganic and theoretical chemistry, Part A : boron, oxygen compounds Longman, London, 1980.
- [16] R.M. Elrick, R.A. Sallach, A.L. Ouellette, S.C. Douglas, Rection between some caesium-iodine compounds and the reactor materials 304 stainless steel, inconel 600 and silver, , NUREG/CR-3197 (1), 1984.
- [17] B. Clément, L. Cantrel, G. Ducros, F. Funke, L. Herranz, A. Rydl, G. Weber, C. Wren, State of the art report on iodine chemistry, NEA/CSNI/R(2007)1, 2007.
- [18] T.S. Kress, E.C. Beahm, C.F. Weber, G.W. Parker, Nucl. Technol., 101 (1993) 262.
- [19] D.A. Power, P.P. Bierniarz, Influence of chemical form an caesium revaporization from the reactor coolant system,in: Proc of ACS Symposium on chemical phenomena associated with radioactivity releases during severe nuclear plant accident, Anaheim, USA, 1987.
- [20] M. Schwarz, G. Hache, P. Von der Hardt, Nucl. Eng. Des., 187 (1999) 47.
- [21] B. Clément, N. Hanniet-Girault, G. Repetto, D. Jacquemain, A.V. Jones, M.P. Kissane, P. Von der Hardt, Nucl. Eng. Des., 226 (2003) 5.
- [22] B. Clément, N. Girault, G. Repetto, B. Simondi-Teisseire, Les enseignements tirés du programme PHEBUS-PF, IRSN - Rapport scientifique et technique, 2006.

Chapitre I : Contexte général et problématique

- [23] R.F. Porter, S.K. Wason, *The Journal of Physical Chemistry*, 69 (1965) 2208.
- [24] *Journal Officiel de la République Française, Annexe 2*, (6 mai 1988) 6264.
- [25] ICRP, Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides - Part 2 Ingestion Dose Coefficients. ICRP Publication 67. *Ann. ICRP* 22 (3-4). 1992.
- [26] T. Montanelli, M.P. Kissane, M. Petit, CHIP Program : proposal for experimental studies on the iodine chemistry in the primary circuit, Rapport interne IPSN, SES HP/LEATS 522, non publié, 1999.
- [27] Y.G. Délicat, Etude de la réactivité de l'iode transporté dans un mélange H₂/H₂O en condition de combustion dans des flammes basse pression pré-mélangées, Université Lille 1 Sciences et Technologies, 2012.
- [28] J.P. Van Dorsellaere, H.J. Allelein, ASTEC and SARNET, Integrating Severe Accident Research In Europe, in: Proc EUROSAFE Forum, Berlin, Germany, 2004.
- [29] M.P. Kissane, I. Drosik, *Nucl. Eng. Des.*, 236 (2006) 1210.
- [30] F. Cousin, K. Dieschbourg, F. Jacq, *Nucl. Eng. Des.*, 238 (2008) 2430.
- [31] <http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/outils-scientifiques/Codes-de-calcul/Pages/Le-systeme-de-logiciels-ASTEC-2949.aspx>.
- [32] N. Girault, C. Fiche, A. Bujan, J. Dienstbier, *Nucl. Eng. Des.*, 239 (2009) 1162.
- [33] M. Gouello, Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave, Thèse IRSN, Université de Grenoble, 2012.

CHAPITRE II

MÉTHODES COMPUTATIONNELLES

L'objectif de cette thèse est de réévaluer/déterminer certaines données thermochimiques ($\Delta_f H^\circ_{298K}$, S°_{298K} , $C_p=f(T)$) et d'obtenir des données sur la cinétique de certaines réactions chimiques d'intérêt nucléaire. Toutes ces données macroscopiques sont obtenues à partir de propriétés physico-chimiques déterminées à l'échelle moléculaire par des méthodes de chimie théorique.

Après avoir introduit quelques notions de chimie théorique sur la Surface d'Energie Potentielle (SEP) et la caractérisation des différents points stationnaires, nous présenterons les logiciels et méthodes utilisées pour optimiser les paramètres structuraux ainsi que pour calculer les énergies potentielles des systèmes moléculaires étudiés. Enfin, nous décrirons les méthodologies employées pour la détermination des données thermochimiques.

I- Notions de chimie théorique

Avant d'introduire la description des méthodes utilisées au cours de ce travail, quelques notions de chimie théorique seront exposées dans ce paragraphe. [1] [2] [3]

I-1. Surface d'énergie potentielle

La structure moléculaire est l'unité fondamentale de toute étude de chimie quantique. Cependant, il convient de considérer non seulement une structure donnée mais toutes les structures possibles d'une famille de composés. Chacune de ces structures est caractérisée par une énergie potentielle E . La SEP est une hypersurface définie par les énergies potentielles de chaque structure dans tous les arrangements atomiques possibles. Pour une structure comportant N atomes, il y a:

- $3N-5$ degrés de liberté pour les espèces linéaires,
- $3N-6$ degrés de liberté pour les espèces non linéaires.

La dimension de la SEP découle de la nature tridimensionnelle de l'espace cartésien ($3N$ coordonnées pour N atomes). Chaque structure peut être ainsi définie par un vecteur \vec{X} où :

$$\vec{X} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (\text{eq. II-1})$$

avec x_i , y_i et z_i les coordonnées cartésiennes de l'atome i .

Chapitre II : Méthodes computationnelles

Toutefois, l'expression du vecteur \vec{X} ne définit pas uniquement la structure, car elle implique une origine arbitraire. Nous pouvons réduire la dimensionnalité de la SEP sans en affecter la structure :

- en enlevant les trois dimensions liées à la translation de la structure dans les directions x , y , et z ; pour ce faire on place le centre de masse moléculaire comme origine du système,
- en enlevant les trois dimensions associées à une rotation autour des axes x , y et z en s'assurant que les moments d'inertie principaux s'alignent le long de ces axes dans l'ordre croissant.

Une autre façon de réduire la dimensionnalité est d'exprimer la SEP en coordonnées internes (longueur de liaisons, angles de valence et angles dièdres). A titre d'exemple, pour un système à trois atomes :

- la position du premier atome n'implique aucun degré de liberté puisqu'elle est définie comme point d'origine,
- la position du deuxième atome est spécifiée par sa distance au premier : un système à 2 atomes possède un seul degré de liberté: la longueur de liaison,
- la position du troisième atome est décrite par ses distances avec chacun des deux atomes précédents ou d'une distance avec l'atome auquel il est lié et un angle de valence entre les deux liaisons reliant les trois atomes.

A titre d'exemple, les Figures II-1 et II-2 présentent les représentations schématiques de la SEP respectivement en trois dimensions d'une espèce triatomique (ozone) et en deux dimensions d'une réaction mettant en jeu 3 atomes).

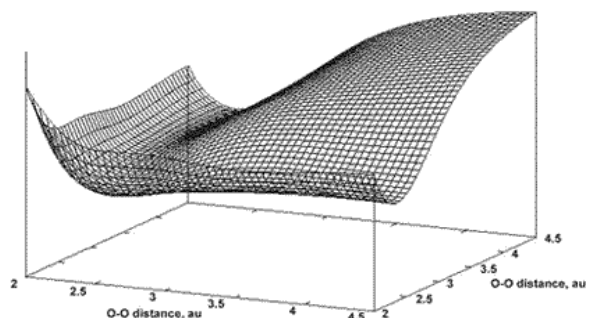


Figure II-1 : Représentation schématique en 3D de la SEP de l'ozone [4]

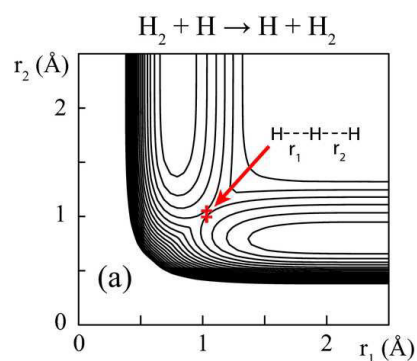


Figure II-2 : Représentation schématique en 2D de la SEP d'une réaction mettant en jeu 3 atomes

I-2. Caractérisation des points stationnaires

La SEP n'est pas une structure plane et il existe des points représentatifs appelés points stationnaires. Ce sont des minima locaux et globaux correspondant à une structure moléculaire optimale et des points selles d'ordre 1 (saddle point). Ces derniers appelés également états de transition sont caractérisés par une courbure convexe par rapport au sens d'une coordonnée et concave dans le sens de toutes les autres coordonnées. La Figure II-3 donne à titre d'exemple une représentation de la SEP pour une réaction chimique ayant un point selle d'ordre 1 entre les réactifs et les produits.

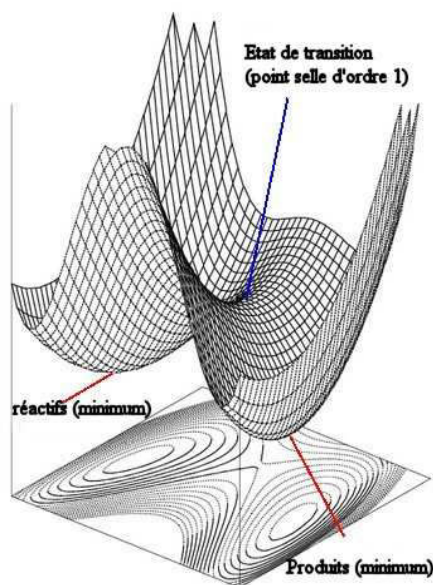


Figure II-3 : Représentation schématique d'une Surface d'Energie Potentielle pour une réaction chimique avec un état de transition [5]

Chaque point stationnaire a la particularité d'avoir une dérivée première de l'énergie potentielle nulle par rapport à tous les degrés de libertés du système moléculaire, cela correspond au gradient G défini par l'équation suivante

$$G_i = \left(\frac{\partial E(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} = 0 \quad \forall i \quad (\text{eq. II-2})$$

La nature concave ou convexe de la SEP caractérise le point stationnaire et donc la nature des structures moléculaires représentatives de ces points sur la SEP. Le sens de courbure de la SEP est donnée par une matrice appelée Hessien, noté H . Il a pour dimension $(3N - 6) \times (3N - 6)$ dont les éléments sont les dérivées secondes de l'énergie potentielle en un point de la surface :

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{k \neq i, j} \quad (\text{eq. II-3})$$

Après diagonalisation de cette matrice, les valeurs propres obtenues vont permettre de connaître la nature du point stationnaire. Le point stationnaire sur la SEP correspond à :

- un minimum sur la SEP si aucune valeur propre négative n'est obtenue,
- un point selle d'ordre 1 si une valeur propre négative est obtenue,
- un point selle d'ordre n ($n > 1$) si plusieurs valeurs propres négatives sont obtenues.

Les points selles d'ordre 1 correspondent aux plus basses barrières énergétiques sur les chemins connectant les minima (réactifs et produits). Ils sont donc représentatifs des états de transitions. De manière pratique, la construction d'un chemin réactionnel commence par la recherche d'un point selle d'ordre 1 représentant l'état de transition. A partir de ce point selle, il est possible de déterminer les minima auquel il est relié sur la SEP (réactifs, produits, complexes moléculaires) à l'aide de l'algorithme IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) [6, 7] qui suit le chemin de plus grande pente définissant alors le chemin d'énergie minimum. L'IRC parcourt donc le véritable chemin de réaction qui relie l'état de transition aux deux minima qui le suivent ou le précèdent.

I-3. Fréquences vibrationnelles et énergie du point-zéro

Lors de la diagonalisation du Hessien, les valeurs propres obtenues représentent, dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, les constantes de forces k . Dans le cas d'une molécule diatomique, la valeur du Hessien représente la constante de force de la liaison de cette molécule et la fréquence de vibration est estimée par la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{eq. II-4})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide dont la valeur est égale à $3 \times 10^{10} \text{ m.s}^{-1}$; μ est la masse réduite de la molécule (kg) et k la force de liaison de la molécule (kg.s^{-2}).

A partir de la valeur des fréquences vibrationnelles, l'énergie du point-zéro, en anglais zero-point energy, notée ZPE, est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i^N h\nu_i \quad (\text{eq. II-5})$$

où ν_i représente chacune des fréquences vibrationnelles calculées pour une espèce à un niveau de théorie donnée. h est la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) et N représente l'ensemble des modes normaux de vibration. Le ZPE est ajoutée à l'énergie potentielle afin d'obtenir l'énergie potentielle du point vibrationnel $\nu = 0$.

II- Logiciels utilisés

Tous les calculs de chimie quantique réalisés dans le cadre de ce travail ont été effectués avec les logiciels de chimie quantique GAUSSIAN03 [8] et MOLPRO 2010 [9]. Les données thermochimiques et les paramètres cinétiques ont été calculées à l'aide des logiciels THERMO [10] et KISTHEP [11].

III- Calcul des paramètres structuraux

Les optimisations des paramètres structuraux (géométries et fréquences vibrationnelles) ont été effectuées à différents niveaux de théorie selon la problématique

rencontrée. La justification du choix de ces méthodes est explicitée dans les chapitres III, IV et V.

Pour la thermochimie des composés de type $Cs_xB_yO_z$, nous avons utilisé la méthode B3LYP [12, 13] associée aux bases d'orbitales atomiques développées par Dunning et collaborateurs [14-18] pour les atomes de bore et d'oxygène, cc-pVTZ et aug-cc-pVTZ. Concernant l'étude de la microsolvatation de $CsBO_2$, nous avons utilisé la même méthode associée à une base type double-zeta avec des fonctions de polarisation (aug-cc-pVDZ). La caractérisation de la SEP conduisant à la formation de $CsBO_2$ par réaction de $CsOH$ et CsI avec H_3BO_3 a été effectuée à l'aide de la méthode MP2 [19] associées à la base d'orbitales atomiques 6-31G(d,p) développée par Pople et collaborateurs [20-29] pour les atomes d'hydrogène, de bore et d'oxygène.

Concernant les deux atomes "lourds" rencontrés dans cette thèse (iode $Z=53$ et césium $Z=55$), nous les avons traité de la manière suivante :

- pour l'atome d'iode, la base d'orbitales atomiques "all-electron" de type SV4P développée par Andzelm et al. [30] a été utilisée. Cette base a été construite sur un modèle similaire à celle de Pople et peut correspondre à base de type 6-31G avec fonction de polarisation pour l'atome d'iode soit 6-31G(d),
- pour l'atome de césium : un pseudopotentiel de type ECP (Effective Core Potential) ECP46MDF et la base d'orbitales atomiques [8s, 8p, 5d, 3f, 2g] développés par Lim et al. [31] a été employée. Cette base a été validée par Badawi et al. [32] dans leur étude de la thermochimie de 12 composés d'intérêt nucléaire comportant du césium (Cs_2 , CsH , CsO , $CsOH$, Cs_2O , $CsCl$, $CsBr$, CsI , $Cs_2(OH)_2$, Cs_2Cl_2 , Cs_2Br_2 et Cs_2I_2).

Pour des raisons de clarté, nous ne détaillerons pas ces notations dans la suite du manuscrit (I : SV4P et Cs : ECP46MDF).

Les fréquences vibrationnelles et l'énergie du point-zéro (ZPE) ont été déterminées dans le cadre de l'approximation harmonique aux mêmes niveaux de théorie que les paramètres géométriques. Les fréquences vibrationnelles calculées ont été multipliées par un facteur d'ajustement approprié au niveau de théorie utilisé. Nous avons donc utilisé différents facteurs d'ajustement. Le Tableau II-1 rassemble leurs valeurs [33].

Tableau II-1 : Facteurs d'ajustement des fréquences vibrationnelles et du ZPE en fonction du niveau de théorie

Niveaux de théorie	Facteurs d'ajustement
B3LYP/cc-pVTZ	0,965
B3LYP/aug-cc-pVDZ	0,970
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,970
MP2/6-31G(d,p)	0,937

La stabilité de la fonction d'onde a systématiquement été vérifiée grâce à un algorithme [34-36] intégré dans le logiciel GAUSSIAN03. Dans le cas d'une instabilité interne ou d'une instabilité du type RHF/UHF, la fonction d'onde a été ré-optimisée en vue d'obtenir des géométries avec une fonction d'onde stable.

IV- Détermination des énergies potentielles

Les énergies potentielles ont été calculées en utilisant la méthodologie dite "Dual-Level" (à deux niveaux de calcul) consistant à effectuer un calcul d'énergie potentielle à un niveau de théorie plus élevé que celui utilisé pour optimiser les géométries. Cette méthodologie permet en outre d'augmenter le rapport précision sur temps de calcul.

Pour tous les composés (monomères et dimères) étudiés dans le cadre de l'étude thermochimique des espèces de type $Cs_xB_yO_z$, les énergies potentielles ont été calculées avec le logiciel GAUSSIAN03 aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ ($n = T, Q$ et 5) sur les géométries optimisées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. Pour les espèces de type CsBO, CsBO₂ et CsB₂O, nous avons également utilisé la méthode CCSD(T) [37-41] associée aux bases d'orbitales atomiques aug-cc-pVnZ ($n = T, Q$ et 5). L'ensemble des bases de type aug-cc-pVnZ concernent les atomes de bore et d'oxygène, l'atome de césium ayant été traité par l'ECP46MDF précédemment décrit.

Dans le cadre des études sur la microsolvatation du CsBO₂ et les mécanismes réactionnels menant à la formation de CsBO₂, tous les calculs d'énergies potentielles ont été effectués avec le logiciel de chimie quantique GAUSSIAN03. Les énergies potentielles estimées lors de l'étude sur la microsolvatation de CsBO₂ ont été déterminées aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ ($n = D, T$ et Q) sur les géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ. Pour la partie cinétique, les énergies potentielles ont été

estimées avec la méthode CCSD(T) associée aux 3 bases d'orbitales atomiques de type Pople : 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) et 6-311++G(3df,2p) [42-46]. Les bases d'orbitales atomiques "all-electron" de qualité triple-zeta incorporant des fonctions diffuses et des fonctions de polarisation, développées par Glukhovtsev et al. [47] ont été utilisées pour l'atome d'iode

A partir des énergies potentielles calculées soit aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ (n= T, Q et 5) et CCSD(T)/aug-cc-pVnZ (n= T, Q et 5) pour la thermochimie des espèces du type $Cs_xB_yO_z$ soit aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ (n = D, T et Q) pour la microsolvatation de $CsBO_2$, nous avons obtenu par extrapolation les valeurs CBS (Complete Basis Set) en utilisant deux méthodes (Halkier et Peterson) que nous allons présenter ci-dessous.

La première méthodologie utilisée est celle qui a été développée par Halkier et al. [48]. La méthode Halkier extrapole l'énergie potentielle à la limite CBS à partir des valeurs de deux énergies potentielles de bases d'orbitales atomiques de taille différente, elle est calculée à partir des deux équations suivantes :

$$\Delta E_{CBS(aTaQ)} = \frac{4^3 E_{aQZ} - 3^3 E_{aTZ}}{4^3 - 3^3} \quad (\text{eq. II-6})$$

$$\Delta E_{CBS(aQa5)} = \frac{5^3 E_{a5Z} - 4^3 E_{aQZ}}{5^3 - 4^3} \quad (\text{eq. II-7})$$

où E_{aTZ} , E_{aQZ} et E_{a5Z} sont les énergies potentielles calculées avec les bases d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ et aug-cc-pV5Z.

La deuxième méthode utilisée est celle développée par Peterson et al. [17]. La valeur de l'énergie potentielle CBS/Peterson est obtenue en faisant la régression non linéaire à partir de trois valeurs d'énergies potentielles obtenues avec trois bases d'orbitales atomiques de taille différente. Elle est calculée ici à l'aide de la relation suivante

$$E(n) = E_{CBS/Peterson} + A \exp(-(n-1)) + B \exp(-(n-1)^2) \quad (\text{eq. II-8})$$

où $E(n)$ représente l'énergie potentielle calculée soit au niveau de théorie CCSD(T)/aug-cc-pVnZ soit au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ pour la thermochimie des espèces du

type $Cs_xB_yO_z$. Dans ce cas, les valeurs de n sont respectivement égales à 3 pour aug-cc-pVTZ, 4 pour aug-cc-pVQZ et 5 pour aug-cc-pV5Z. A et B sont des coefficients ajustés lors de la régression non linéaire. Dans le cas de la microsolvatation de $CsBO_2$, la valeur CBS a été obtenue à partir des trois bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ et des valeurs de n égales à 2, 3 et 4.

Les énergies potentielles calculées ont été ensuite corrigées de plusieurs effets plus ou moins importants en fonction des systèmes moléculaires étudiés. La première correction est due à l'effet du couplage spin-orbite. Les énergies potentielles des atomes de bore et d'oxygène ont été corrigées à partir des valeurs tirées de la littérature [49]. Celles-ci sont égales respectivement à $-0,13$ et $-0,93$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans le cadre de l'étude cinétique présentée au chapitre V, les corrections dues aux couplages spin-orbite pour CsI et HI sont de $-20,19$ [32] et $-2,09$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [50]. Pour toutes les autres espèces étudiées, nous avons négligé l'influence du couplage spin-orbite sur l'énergie potentielle calculée.

Deux autres corrections à l'énergie potentielle doivent être estimées dans le cas uniquement de la méthodologie CCSD(T)/CBS :

- la corrélation électronique entre les électrons de cœur et les électrons de valence (core-valence),
- les effets relativistes scalaires (Mass-Velocity Darwin one electron, notée MVD).

Les corrections core-valence, notées E_{CV} , ont été estimées à l'aide du logiciel de chimie quantique MOLPRO 2010. Elles sont calculées, pour chaque espèce, à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{CV} = E(\text{CCSD(T,Full)}) - E(\text{CCSD(T,FC)}) \quad (\text{eq. II-9})$$

où $E(\text{CCSD(T,FC)})$ et $E(\text{CCSD(T,Full)})$ correspondent aux énergies potentielles calculées avec la méthode CCSD(T) en traitant l'énergie de corrélation de deux façons : soit on gèle les électrons dans le cœur (frozen core ou FC) soit on prend en compte tous les électrons de cœur et de valence (Full). Deux bases d'orbitales atomiques spécifiques cc-pwCVTZ et aug-cc-pwCVTZ développées par Peterson et Dunning [51-54] ont été utilisées afin d'estimer E_{CV} .

La correction MVD est une correction relativiste prenant en compte deux contributions issues de l'Hamiltonien Breit-Pauli [55, 56].

Le premier terme concerne l'opérateur "mass-velocity" (MV) est défini par l'équation suivante

$$H_{MV} = -\frac{1}{8c^2} \sum_i \nabla_i^4 \quad (\text{eq. II-10})$$

Le second terme concerne l'opérateur Darwin 1 électron (1D)

$$H_{1D} = -\frac{\pi}{2c^2} \sum_{il} Z_l \delta(r_{il}) \quad (\text{eq. II-11})$$

où i représente un électron du système atomique et l le noyau de ce système. L'énergie potentielle de la correction MVD, notée E_{MVD} , est donnée alors par la relation suivante :

$$E_{MVD} = \langle H_{MV} + H_{1D} \rangle \quad (\text{eq II-12})$$

Les corrections E_{MVD} ont été estimées à l'aide du logiciel de chimie quantique MOLPRO 2010 avec la méthode CISD et la base d'orbitales atomiques cc-pVTZ.

Un problème potentiel apparaît dans le calcul des corrections relativistes pour les molécules dans cette étude, car il y a une possibilité de "double comptage" de l'effet relativiste par l'utilisation du pseudopotentiel ECP46MDF pour l'atome de césium. Comme les opérateurs MVD échantillonnent la région du noyau où les pseudo-orbitales (orbitales étant décrites par le pseudopotentiel) sont de petites tailles, on peut estimer que l'effet de double comptage est faible [57].

Pour certains composés étudiés dans ce travail (dimères dans la partie thermochimie des espèces de type $Cs_xB_yO_z$ et complexes moléculaires dans la partie microsolvatation de $CsBO_2$), il est important d'évaluer leur énergie d'interaction.

Prenons pour exemple, un complexe AB donnant deux fragments A et B, l'énergie d'interaction est alors calculée à l'aide de l'équation suivante

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (\text{eq. II-13})$$

où E_A , E_B et E_{AB} sont les énergies potentielles des fragments A et B et du complexe AB. Cette approche introduit cependant une erreur systématique de la valeur de l'énergie d'interaction. Dans le calcul de l'énergie d'interaction du complexe AB, la description du fragment A peut être améliorée par les fonctions de base du fragment B et vice-versa. L'énergie d'interaction va alors être modifiée par une contribution énergétique qui peut exister même en l'absence de véritables interactions entre les fragments. Cette contribution énergétique est connue sous le nom de BSSE (Basis Set Superposition Error).

Comme suggérée par Boys et Bernardi [58], une stratégie pour corriger ce problème est de calculer l'énergie potentielle du complexe entier et de chaque fragment moléculaire avec la même base d'orbitales atomiques. Dans le calcul de l'énergie potentielle du fragment A, la présence de "fonctions de base fantômes" pour le fragment B sert à contrebalancer l'effet qu'a les fonctions de base du fragment B sur le fragment A et vice-versa. L'énergie d'interaction estimée de cette manière est connu sous le nom "counterpoise-corrected interaction energy" (CP).

On peut alors calculer la correction CP selon l'équation suivante

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB} - E_A^{CP} - E_B^{CP} \quad (\text{eq. II-14})$$

où E_A^{CP} et E_B^{CP} sont les énergies corrigées avec la méthode counterpoise des fragments A et B. La correction counterpoise appliquée à l'énergie d'interaction est donc égale à

$$\Delta E_{\text{corr}}^{CP} = \Delta E_{AB}^{CP} - \Delta E_{AB} \quad (\text{eq. II-15})$$

En substituant ΔE_{AB}^{CP} et ΔE_{AB} dans l'équation (II-15) par leurs expressions données dans les équations (II-13) et (II-14), on obtient

$$\Delta E_{\text{corr}}^{CP} = (E_A - E_A^{CP}) + (E_B - E_B^{CP}) \quad (\text{eq. II-16})$$

V- Calcul des propriétés thermochimiques

V-1. Notions de thermodynamique statistique

L'emploi de la thermodynamique statistique permet de calculer les contributions translationnelles, rotationnelles, vibrationnelles et électroniques des grandeurs thermodynamiques d'intérêt [59].

V-1.1. Contributions translationnelles

La contribution enthalpique translationnelle à la température T est donnée par l'équation

$$(H(T) - H(0K))_{\text{trans}} = \frac{5}{2} RT \quad (\text{eq. II-17})$$

avec R la constante du gaz parfait.

La contribution translationnelle à l'entropie molaire standard à la température T (S_{trans}) est définie par la relation suivante

$$S_{\text{trans}} = R \left[\left(\frac{3}{2} \right) \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \left(\frac{5}{2} \right) \ln(k_B T) - \ln(p^\circ) + \frac{5}{2} \right] \quad (\text{eq. II-18})$$

avec p° la pression standard, m la masse moléculaire, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck.

La contribution translationnelle à la capacité calorifique à pression constante à la température T ($C_{p,\text{trans}}$) est donnée par l'équation:

$$C_{p,\text{trans}} = \frac{5}{2} R \quad (\text{eq. II-19})$$

V-1.2. Contributions rotationnelles

La contribution enthalpique rotationnelle à la température T pour les molécules linéaires et non linéaires est donnée respectivement par les relations suivantes:

$$(H(T) - H(0K))_{\text{rot}} = RT \quad (\text{eq. II-20})$$

$$(H(T) - H(0K))_{\text{rot}} = \frac{3}{2} RT \quad (\text{eq. II-21})$$

La rotation externe implique la structure entière de la molécule. Cette contribution rotationnelle à l'entropie standard absolue est calculée en utilisant le nombre de symétrie externe σ dépendant du groupe de symétrie de l'espèce. La valeur de σ est égale au nombre d'opérations de rotation du groupe plus l'opération identité.

La contribution rotationnelle à l'entropie molaire standard à la température T (S_{rot}) est donnée pour une espèce linéaire et non linéaire par les équations

$$S_{\text{rot}}^{\text{linéaire}} = R \left[\ln \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right) + 1 \right] \quad (\text{eq. II-22})$$

$$S_{\text{rot}}^{\text{non linéaire}} = R \left[\ln \left(\frac{8\pi^2}{\sigma} \right) + \left(\frac{3}{2} \right) \ln \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right) + \left(\frac{1}{2} \right) \ln(I_A I_B I_C) + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{eq. II-23})$$

où I_A , I_B et I_C représentent les moments d'inertie de la molécule. A, B et C représentent les trois directions de l'espace dans le référentiel choisi.

La contribution rotationnelle à la capacité calorifique à pression constante à la température T ($C_{\text{p,rot}}$) est donnée pour une espèce linéaire et non linéaire par les équations:

$$C_{\text{p,rot}}^{\text{linéaire}} = R \quad (\text{eq. II-24})$$

$$C_{\text{p,rot}}^{\text{non linéaire}} = \frac{3}{2} R \quad (\text{eq. II-25})$$

V-1.3. Contributions vibrationnelles

La contribution enthalpique vibrationnelle à la température T est donnée par l'équation:

$$(H(T) - H(0K))_{\text{vib}} = RT \sum_i \frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)\right)} \quad (\text{eq. II-26})$$

où ν_i est la fréquence vibrationnelle du mode normal i .

La contribution vibrationnelle à l'entropie molaire standard à la température T (S_{vib}) est donnée par l'équation :

$$S_{\text{vib}} = -R \sum_i \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{k_B T} \right) \right) + R \sum_i \frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{\exp \left(-\frac{h\nu_i}{k_B T} \right)}{\left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{k_B T} \right) \right)} \quad (\text{eq. II-27})$$

La contribution vibrationnelle à la capacité calorifique à pression constante à la température T ($C_{p,\text{vib}}$) est donnée par l'équation:

$$C_{p,\text{vib}} = R \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(-\frac{h\nu_i}{k_B T} \right)}{\left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{k_B T} \right) \right)^2} \quad (\text{eq. II-28})$$

V-1.4. Contributions électroniques

La contribution enthalpique électronique à la température T est donnée par l'équation:

$$(H(T) - H(0K))_{\text{elec}} = RT \frac{\sum_i g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right)}{\left(\sum_i g_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \right)} \quad (\text{eq. II-29})$$

où g_i et ε_i représentent respectivement la dégénérescence et l'énergie du niveau d'énergie i (cela correspond aux états excités). Ils sont notés g_0 et ε_0 dans le cas de l'état fondamental.

La contribution électronique à l'entropie molaire standard à la température T (S_{elec}) est donnée par l'équation :

$$S_{\text{elec}} = R \ln \left(\sum_i g_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \right) + R \frac{\sum_i g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right)}{\left(\sum_i g_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \right)} \quad (\text{eq. II-30})$$

La contribution électronique à la capacité calorifique à pression constante à la température T ($C_{p,\text{elec}}$) est donnée par l'équation:

$$C_{p,\text{elec}} = R \left(\frac{\sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\left(\sum g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \right)} \right) - R \left(\frac{\sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\left(\sum g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \right)} \right)^2 \quad (\text{eq. II-31})$$

V-2. Enthalpie standard de formation à 298 K

Afin de déterminer l'enthalpie standard de formation à 298 K des espèces étudiées en phase gazeuse, deux techniques ont été employées (réactions d'atomisation et isogyrique). Pour des raisons de clarté, nous n'avons pas détaillé ci-dessous certaines contributions dans l'estimation des enthalpies standard de formation à 298 K, à savoir celle due au couplage spin-orbite (atomes de bore et d'oxygène uniquement), celle due aux effets de corrélation électronique entre les électrons de cœur et de valence et celle due aux effets relativistes scalaires.

V-2.1. Réaction d'atomisation

Cette technique considère la réaction d'atomisation en phase gazeuse de l'espèce dont nous souhaitons obtenir la valeur de l'enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}$). A titre d'exemple, prenons le cas de la molécule CsBO_2 , la réaction d'atomisation est donc



A partir de calculs théoriques pour chaque espèce, nous pouvons obtenir la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = \Delta E + \Delta ZPE + \Delta ddH_{298\text{K}} \quad (\text{eq. II-32})$$

où ΔE est la variation réactionnelle d'énergie potentielle, ΔZPE est la variation réactionnelle de l'énergie du point-zéro et $\Delta ddH_{298\text{K}}$ est la variation réactionnelle de la contribution enthalpique à 298 K (ici $H(298 \text{ K}) - H(0 \text{ K})$). En utilisant la loi de Hess, elles sont respectivement estimées à l'aide des équations suivantes :

$$\Delta E = E(\text{Cs}) + E(\text{B}) + 2 E(\text{O}) - E(\text{CsBO}_2) \quad (\text{eq. II-33})$$

$$\Delta ZPE = ZPE(\text{Cs}) + ZPE(\text{B}) + 2 ZPE(\text{O}) - ZPE(\text{CsBO}_2) \quad (\text{eq. II-34})$$

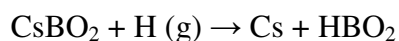
$$\Delta ddH_{298\text{K}} = ddH_{298\text{K}}(\text{Cs}) + ddH_{298\text{K}}(\text{B}) + 2 ddH_{298\text{K}}(\text{O}) - ddH_{298\text{K}}(\text{CsBO}_2) \quad (\text{eq. II-35})$$

Si on connaît dans la littérature les valeurs des enthalpies standard de formation à 298 K pour les atomes de bore, d'oxygène et de césium, on peut en déduire la valeur de $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{CsBO}_2)$:

$$\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{CsBO}_2) = -\Delta_r H^\circ_{298K} + \Delta_f H^\circ_{298K}(\text{Cs}) + \Delta_f H^\circ_{298K}(\text{B}) + 2\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{O}) \quad (\text{eq. II-36})$$

V-2.2. Réaction isogyrique

Une réaction isogyrique est une réaction de dissociation telle que le nombre et la distribution des doublets électroniques sont conservés de part et d'autre de l'équation. L'équation suivante présente un exemple de réaction isogyrique dans le cas de l'espèce CsBO_2 :



Dans cette réaction, les multiplicités de CsBO_2 et H sont respectivement de 1 (singulet) et 2 (doublet) tandis que celles des produits Cs et HBO_2 sont de 2 et 1. Les multiplicités des espèces sont donc conservées entre réactifs et produits.

A partir de calculs théoriques, nous pouvons estimer la valeur de $\Delta_r H^\circ_{298K}$ en utilisant l'équation (II-32) précédemment décrite avec ici

$$\Delta E = E(\text{Cs}) + E(\text{HBO}_2) - E(\text{H}) - E(\text{CsBO}_2) \quad (\text{eq. II-37})$$

$$\Delta ZPE = ZPE(\text{Cs}) + ZPE(\text{HBO}_2) - ZPE(\text{H}) - ZPE(\text{CsBO}_2) \quad (\text{eq. II-38})$$

$$\Delta ddH_{298K} = ddH_{298K}(\text{Cs}) + ddH_{298K}(\text{HBO}_2) - ddH_{298K}(\text{H}) - ddH_{298K}(\text{CsBO}_2) \quad (\text{eq. II-39})$$

Si les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ des atomes d'hydrogène et de césium et de la molécule de HBO_2 sont connues, nous pouvons en déduire la valeur de $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{CsBO}_2)$:

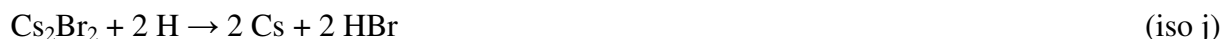
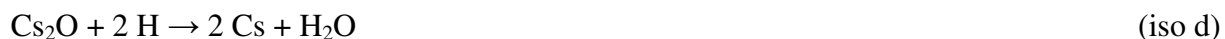
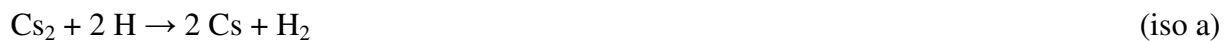
$$\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{CsBO}_2) = -\Delta_r H^\circ_{298K} + \Delta_f H^\circ_{298K}(\text{Cs}) + \Delta_f H^\circ_{298K}(\text{HBO}_2) - \Delta_f H^\circ_{298K}(\text{H}) \quad (\text{eq. II-40})$$

V-2.3. Comparaison entre les 2 méthodologies

Afin de comparer les résultats obtenus par les techniques de la réaction d'atomisation et de la réaction isogyrique en phase gazeuse, nous nous appuyerons sur les résultats obtenus par Badawi et al. [32] où ces deux méthodologies ont été utilisées pour l'estimation des enthalpies standard de formation à 298 K de 12 espèces contenant du césium (Cs_2 , CsH , CsO , Cs_2O , CsOH , $\text{Cs}_2(\text{OH})_2$, CsCl , Cs_2Cl_2 , CsBr , CsBr_2 , CsI et Cs_2I_2). Dans le cadre de la réaction d'atomisation, les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ des espèces cibles ont été estimées à partir des $\Delta_f H^\circ_{298K}$

Chapitre II : Méthodes computationnelles

des atomes (H, O, Cl, Br, I et Cs) en phase gazeuse tirées de NIST–JANAF [60] dont les valeurs sont respectivement de 217,999, 249,17, 121,302, 111,86, 106,76 et 76,5 kJ.mol⁻¹. Pour chaque espèce cible, une réaction isogyrique a été également utilisée :



Les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298 \text{ K}}$ des espèces de références utilisées dans les réactions (iso a à iso l) sont 0, 38,987, -241,826, -92,312, -36,44 et 26,359 kJ.mol⁻¹ pour respectivement H₂, OH, H₂O, HCl, HBr et HI [60].

Le tableau II-2 reporte les valeurs des enthalpies standard de formation à 298 K obtenues dans le cadre de l'étude effectuée par Badawi et al. au niveau de théorie CBS/(Peterson/aTaQa5)//MP2/aug-cc-pVTZ associé à ECP46MDF et sa base d'orbitales atomiques [8s, 8p, 5d, 3f, 2g] développés par Lim et al. [31] pour l'atome de césium. Dans ce travail, le pseudo-potential ECP28MDF et les bases d'orbitales atomiques de type aug-cc-pVnZ (n = T, Q, 5) développées par Peterson et al. ont été utilisées pour l'atome d'iode[54].

Tableau II–2 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées par Badawi et al. au niveau de théorie CBS/(Peterson/aTaQa5)//MP2/aug-cc-pVTZ pour les 12 espèces cibles comportant du césium

Niveau de théorie	$\Delta_f H^\circ_{298K}$		Valeurs littérature (expérimental)
	CBS/(Peterson/aTaQa5)//MP2/aug-cc-pVTZ + ECP46MDF	Atomisation	
Espèces cibles	Atomisation	Isogyrique	
Cs ₂	113,3	113,2 (iso a)	107,37 ± 0,30 [60] 109,4 ± 2,0 [61] 109,405 [62, 63]
CsH	119,0	118,9 (iso b)	116,859 [62, 63] 115,949 [64]
CsO	16,3	17,1 (iso c)	62,8 ± 41,8 [60] 38,2 ± 10,0 [61]
Cs ₂ O	-143,0	-143,3 (iso d)	-92,0 ± 41,8 [60] -159 ± 25 [61] -142,862 [62, 63]
CsOH	-252,6	-252,0 (iso e)	-259,4 ± 12,6 [60] -257,0 ± 3,0 [61] -256,0 ± 5 [65] -252,7 ± 4,1 [66, 67]
Cs ₂ (OH) ₂	-648,4	-648,9 (iso f)	-687,8 ± 41,8 [60] -642,0 ± 5,0 [61] -653,0 ± 8 [65] -652,4 ± 11,7 [66, 67]
CsCl	-241,6	-241,1 (iso g)	-240,16 ± 4,2 [60] -257,162 [62, 63]
Cs ₂ Cl ₂	-640,9	-639,8 (iso h)	-659,82 ± 10,5 [60] -659,817 [62, 63] -644,658 [64]
CsBr	-217,1	-209,9 (iso i)	-209,200 [62, 63]
Cs ₂ Br ₂	-587,4	-572,9 (iso j)	-565,829 [64]
CsI	-173,2	-155,7 (iso k)	-154,3 ± 2,1 [61] -154,960 [62, 63] -152,32 ± 3 [68] -153,27 ± 4,2 [66]
Cs ₂ I ₂	-492,1	-457,1 (iso l)	-464,3 ± 5,1 [61] -466,380 [62, 63] -470,56 ± 10 [66]

La comparaison des valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ obtenues à l'aide des deux méthodologies montre un très bon accord pour la plupart des espèces avec des écarts inférieurs à 2 kJ.mol⁻¹. Cependant, pour les espèces contenant du brome et de l'iode, on peut observer des différences significatives entre les valeurs obtenues, soit 7,2, 14,5, 17,5 et 35,0 kJ.mol⁻¹ pour CsBr, Cs₂Br₂, CsI et Cs₂I₂ respectivement. Un très bon accord est observé entre les valeurs calculées pour CsBr, CsI et Cs₂I₂ et celles reportées dans la littérature confirmant que la technique de la réaction isogyrique permet d'obtenir une meilleure estimation de l'enthalpie standard de formation à 298 K.

V-3. Entropie molaire standard à 298 K et capacités calorifiques à pression constante en fonction de la température

L'entropie molaire standard à 298 K ($S^{\circ}_{298\text{K}}$) et les capacités calorifiques à pression constante en fonction de la température (C_p) ont été estimées grâce aux propriétés moléculaires (symétrie, dégénérescence, fréquences vibrationnelles et moments d'inertie) estimées en fonction du niveau de théorie.

VI- Références

- [1] C.J. Cramer, *Essential of Computational Chemistry*, 2nd Edition, Wiley, Chichester, 2004.
- [2] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, 2000.
- [3] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique*, EDP Sciences, 1999.
- [4] <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/grant/webcomp/triatomicpes.html>.
- [5] http://www.chm.bris.ac.ukptharveyelstructhf_2.html.
- [6] C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2154.
- [7] C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5523.
- [8] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, et al., *Gaussian 03*, 2004.
- [9] H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, et al., *MOLPRO*, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, 2010.
- [10] K.K. Irikura, *THERMO.PL*, National Institute of Standards and Technology, 2002.
- [11] E. Henon, F. Bohr, S. Canneaux, B. Postat, F. Auge, E. Bouillard, V. Domureau, *KISTHEP 1.0*, 2003.
- [12] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [13] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [14] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007.
- [15] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6796.
- [16] D.E. Woon, T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1358.
- [17] K.A. Peterson, D.E. Woon, T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 100 (1994) 7410.
- [18] A.K. Wilson, T. van Mourik, T.H. Dunning, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 388 (1996) 339.
- [19] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [20] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 724.
- [21] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Phys. Chem.*, 56 (1972) 2257.
- [22] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theor. Chem. Acc.*, 28 (1973) 213.
- [23] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Mol. Phys.*, 27 (1974) 209.
- [24] M.S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 76 (1980) 163.
- [25] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, D.J. DeFrees, J.A. Pople, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 3654.
- [26] R.C. Binning Jr., L.A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, 11 (1990) 1206.
- [27] J.-P. Blaudeau, M.P. McGrath, L.A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 5016.
- [28] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 1223.
- [29] V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, L.A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, 22 (2001) 946.
- [30] J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, *J. Comput. Chem.*, 5 (1984) 146.
- [31] I.S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 122 (2005) 104103.
- [32] M. Badawi, B. Xerri, S. Canneaux, L. Cantrel, F. Louis, *J. Nuc. Mat.*, 420 (2012) 452.
- [33] R.D. Johnson III, *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, 2013, <http://cccbdb.nist.gov>.
- [34] R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 3045.
- [35] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 9047.
- [36] H.B. Schlegel, J.J.W. McDouall, *Computational Advances in Organic Chemistry: Molecular Structure and Reactivity*, in, Springer Netherlands, 1991, pp. 167.

- [37] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 5968.
- [38] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.*, 14 (1969) 35.
- [39] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 1910.
- [40] G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 7382.
- [41] G.E. Scuseria, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 3700.
- [42] A.D. McLean, G.S. Chandler, *J.Chem.Phys.*, 72 (1980) 5639.
- [43] K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 650.
- [44] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, 4 (1983) 294.
- [45] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J.Chem.Phys.*, 80 (1984) 3265.
- [46] J.B. Foresman, A.E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 1996.
- [47] M.N. Glukhovtsev, A. Pross, M.P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 1878.
- [48] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A.K. Wilson, *J. Chem. Phys. Lett.*, 286 (1998) 243.
- [49] C.E. Moore, U.S. National Bureau of Standards Circular 467, 1949.
- [50] D. Feller, K.A. Peterson, W.A. de Jong, D.A. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 3510.
- [51] K.A. Peterson, T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 10548.
- [52] K.A. Peterson, *J Chem Phys*, 119 (2003) 11099.
- [53] K.A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 11113.
- [54] K.A. Peterson, B.C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 13877.
- [55] E.R. Davidson, Y. Ishikawa, G.L. Malli, *Chem. Phys. Lett.*, 84 (1981) 226.
- [56] P. Manninen, Breit-Pauli Hamiltonian and Molecular Properties, Department of Physical Sciences, University of Oulu, 2004
- [57] D.J. Grant, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 777.
- [58] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 19 (1970) 553.
- [59] K.K. Irikura, *Essential Statistical Thermodynamics*, 1998.
- [60] M.W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.*, 9 (1998) 1.
- [61] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products.*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [62] B. Cheynet, P.-Y. Chevalier, E. Fisher, *Calphad*, 26 (2002) 167.
- [63] <http://thermodata.online.fr/>
- [64] <http://www.sgte.org/>
- [65] L.V. Gurvich, G.A. Bergman, L.N. Gorokhov, V.S. Iorish, V.Y. Leonidov, V.S. Yungman, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (1997) 1031.
- [66] F.Z. Roki, Etude de la cinétique et de la thermodynamique des systèmes réactionnels {X-I-O-H} par spectroscopie de masse haute température, Institut Polytechnique de Grenoble (France), 2009
- [67] F.Z. Roki, C. Chatillon, M.N. Ohnet, D. Jacquemain, *J.Chem.Thermodyn.*, 40 (2008) 401.
- [68] V.P. Glushko, L.V. Gurvich, G.A. Bergman, I.V. Veitz, V.A. Medvedev, G.A. Khachkuruzov, V.S. Jungman, *Thermodynamic Properties of Pure Substances*, Nauka, Moscow (Russia), 1982.

CHAPITRE III

THERMOCHIMIE DES ESPÈCES DE TYPE $Cs_xB_yO_z$

A fin d'approfondir les connaissances pour évaluer le Terme Source, trois essais expérimentaux PHEBUS-PF (FPT-0, FPT-1 et FPT-2) ont été réalisés par l'IRSN en présence de barres de contrôle en Argent-Indium-Cadmium (AIC) et un essai PHEBUS-PF (FPT-3) avec des barres de contrôle composées de carbure de bore (B_4C). Lors de l'essai FPT-3, une fraction beaucoup plus importante d'iode gazeux à la brèche du CP a été observée. Ce phénomène peut se comprendre par la formation d'acide métaborique HBO_2 et orthoborique H_3BO_3 issus de l'oxydation des barres en B_4C qui interagissent avec des composés à base de césium tels que CsI et $CsOH$. Ainsi, il est suspecté que la formation de CsI soit limitée au profit de la formation de composés de la famille des borates de césium du type $Cs_xB_yO_z$ (en particulier le métaborate de césium $CsBO_2$), ceux-ci étant moins volatils que CsI . L'iode non piégé par le césium peut former alors de l'iodure d'hydrogène ou de l'iode moléculaire suivant la nature du gaz porteur.

Le code de simulation des accidents graves ASTEC (présenté dans le chapitre I) permet de calculer un Terme Source dans l'environnement. Pour ce faire, l'ensemble des phénomènes se produisant dans le circuit primaire (Figure I-8 chapitre I), est simulé et notamment la réactivité des espèces gazeuses en considérant en général l'équilibre thermodynamique chimique. Les données thermodynamiques des espèces sont renseignées dans une base de données, base MDB (Material Data Bank). Concernant les borates, seul $CsBO_2$ est pris en compte.

La motivation du travail présenté ici est de vérifier la validité des données thermodynamiques présentes dans MDB mais également de la compléter au besoin s'il est nécessaire en prenant en compte d'autres borates de césium qui seraient susceptibles de se former dans le CP.

Pour ce faire, nous avons recherché les formes stables de différentes espèces du type $Cs_xB_yO_z$. Celles-ci peuvent être réparties en 7 familles classées en deux groupes :

- les monomères : $CsBO$, $CsBO_2$, CsB_2O , CsB_2O_2 , CsB_2O_4 ,
- les dimères : $Cs_2B_2O_2$, $Cs_2B_2O_4$.

Les paramètres structuraux (géométries et fréquences vibrationnelles) des différentes espèces de chaque famille sont déterminés à l'aide d'outils de chimie théorique. A partir des paramètres moléculaires, les données thermochimiques ($\Delta_f H^\circ_{298K}$, S°_{298K} , $C_p(T)$ et G°_T)

relatives aux différentes espèces mises à jour ont pu être calculées en utilisant les lois de la thermodynamique statistique (voir chapitre II).

I- Recherche structurale et stabilité thermodynamique des espèces du type $Cs_xB_yO_z$

Pour l'ensemble des espèces de type $Cs_xB_yO_z$, la Surface d'Énergie Potentielle (SEP) a été explorée en utilisant plusieurs multiplicités afin de caractériser l'état fondamental. Dans ce travail, l'état fondamental correspond à une surface singulet. L'exploration de la SEP pour les espèces de type $Cs_xB_yO_z$ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ a permis de mettre à jour 29 structures optimisées pour les 7 familles de composés. La stabilité thermodynamique de chaque espèce au sein de sa propre famille a été étudiée dans la gamme de température 300 – 1800 K. Elle a été évaluée, aux mêmes niveaux de théorie que ceux utilisés pour l'exploration de la SEP, en calculant la différence d'enthalpie libre (ΔG°_T) en fonction de la température entre chacun des conformères et l'espèce la plus stable. Cette démarche permettra ainsi de sélectionner les espèces pour lesquelles on a $\Delta G^\circ_{300K} < 50$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

I-1. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsBO

La famille de composés les plus simples de type $Cs_xB_yO_z$ sont ceux comportant uniquement dans leur structure un atome de césium, un atome de bore et un atome d'oxygène. Pour CsOB, la structure optimisée à l'état singulet est énergétiquement plus stable que celle obtenue à l'état triplet d'environ 280 et 283 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. Seulement deux conformations singulet ont été trouvées sur la SEP (Figure III-1) car aucune structure stable de type BCsO n'a été obtenue.

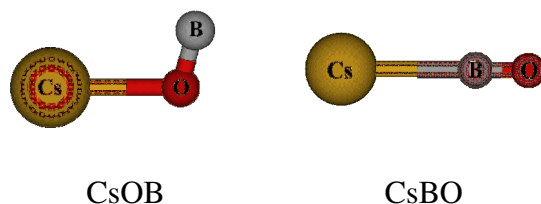


Figure III-1 : Représentation schématique des 2 structures optimisées de type CsBO

L'évolution de la variation d'enthalpie libre standard ΔG° entre CsBO et CsOB en fonction de la température est représentée sur la Figure III-2 aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. Quelle que soit la température et le niveau de théorie utilisé, CsOB est l'espèce la plus stable. Cependant les valeurs de ΔG° sont

relativement faibles dans la gamme de température étudiée ($< 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les deux structures sont donc a priori à prendre en considération.

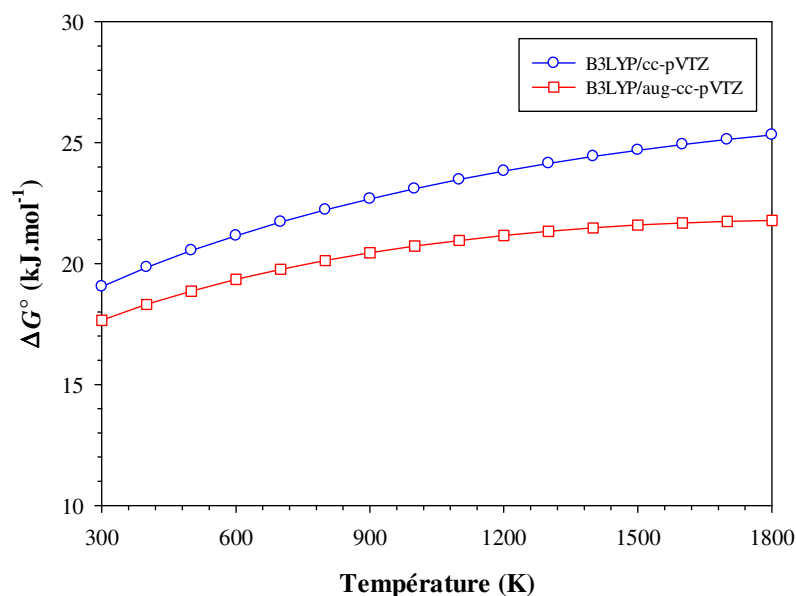


Figure III-2 : Evolution de ΔG° en fonction de la température aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ pour les espèces du type CsBO

I-2. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type $CsBO_2$

L'exploration de la SEP pour la famille des composés de type $CsBO_2$ a permis de mettre en évidence 8 structures différentes (Figure III-3).

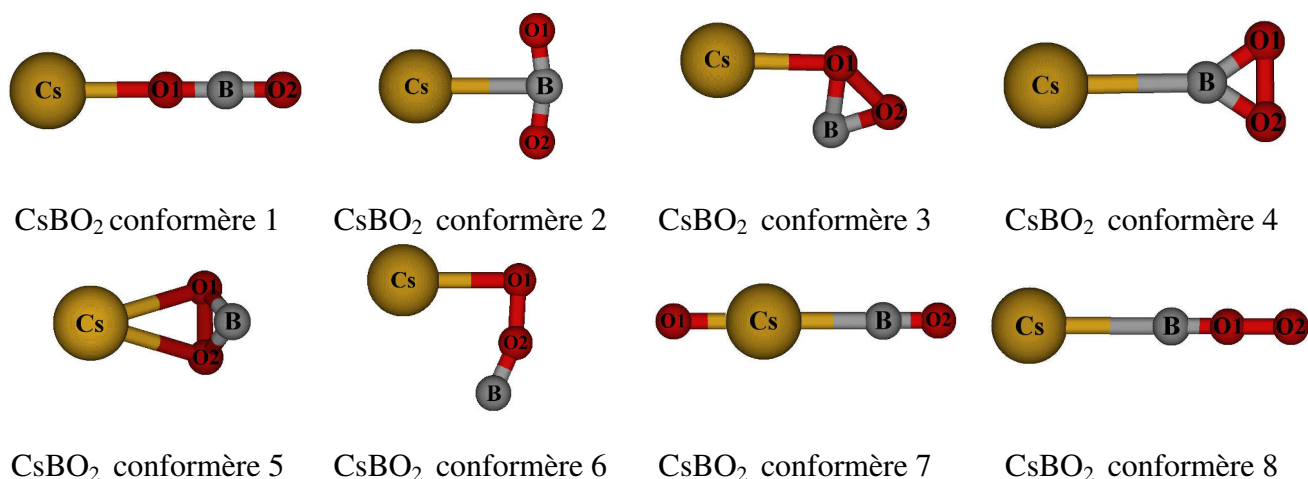


Figure III-3 : Représentation schématique des 8 structures optimisées de type $CsBO_2$

Le conformère 1 le plus stable de cette famille présente une structure linéaire Cs-O₁-B-O₂. Il est suivi d'un conformère, numéroté 2, en forme d'ancre présentant un enchaînement

O_1 -B- O_2 presque linéaire (angle d'environ 165°), mais où l'atome de césium est lié à l'atome de bore. Des structures cycliques ont été également mises en évidence dans cette famille avec les principales caractéristiques suivantes :

- l'atome de césium est lié dans le plan à un atome d'oxygène (conformère 3),
- l'atome de césium est lié dans le plan à l'atome de bore (conformère 4),
- l'atome de césium est lié aux deux atomes d'oxygène, l'atome de bore étant alors hors du plan formé par les atomes Cs, O_1 et O_2 (conformère 5).

Une autre structure en forme de faucille ($Cs-O_1-O_2-B$) a été localisée sur la SEP (conformère 6) ainsi que deux structures linéaires $O_1-Cs-B-O_2$ (conformère 7) et $Cs-B-O_1-O_2$ (conformère 8). Dans le cadre de cette étude, seules les deux structures les plus stables ont été prises en compte. Pour le conformère 2 de $CsBO_2$, la structure optimisée à l'état singulet est énergétiquement plus stable que celle obtenue à l'état triplet d'environ 390 et 392 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Les valeurs calculées dans le Tableau III-1 correspondent aux variations d'enthalpie libre standard entre les autres conformères et le conformère 1, le plus stable, pour quatre températures (300, 500, 800 et 1800 K). Les résultats obtenus montrent que seuls les deux premiers conformères sont à considérer car $\Delta G^\circ_{300\text{K}}$ est proche de 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est intéressant de noter qu'aucune inversion de stabilité thermodynamique n'est constatée dans la gamme de température étudiée. De plus, l'influence de la base d'orbitales atomiques (cc-pVTZ ou aug-cc-pVTZ) sur la stabilité des espèces est faible.

Tableau III-1: ΔG° calculées pour les espèces du type $CsBO_2$ à 300, 500, 800 et 1800 K aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ^a

T (K)	ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)						
	conf. 2	conf. 3	conf. 4	conf. 5	conf. 6	conf. 7	conf. 8
300	5,3	614,5	620,5	620,8	672,5	700,5	754,0
	<i>5,1</i>	<i>617,4</i>	<i>619,3</i>	<i>623,9</i>	<i>674,4</i>	<i>705,4</i>	<i>745,0</i>
500	7,1	613,7	619,1	619,9	668,9	702,3	752,0
	<i>7,2</i>	<i>616,9</i>	<i>618,5</i>	<i>623,4</i>	<i>671,0</i>	<i>707,6</i>	<i>743,7</i>
800	10,3	612,4	616,9	618,2	663,4	704,1	748,2
	<i>11,0</i>	<i>616,0</i>	<i>617,2</i>	<i>622,4</i>	<i>665,6</i>	<i>710,2</i>	<i>741,0</i>
1800	24,0	608,4	610,4	612,9	645,4	708,7	733,6
	<i>26,5</i>	<i>613,5</i>	<i>613,9</i>	<i>619,2</i>	<i>648,2</i>	<i>717,1</i>	<i>730,2</i>

^a valeurs en italique.

I-3. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsB_2O

L'exploration de la SEP aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ a permis de déterminer 5 structures différentes comme représentées en Figure III-4.

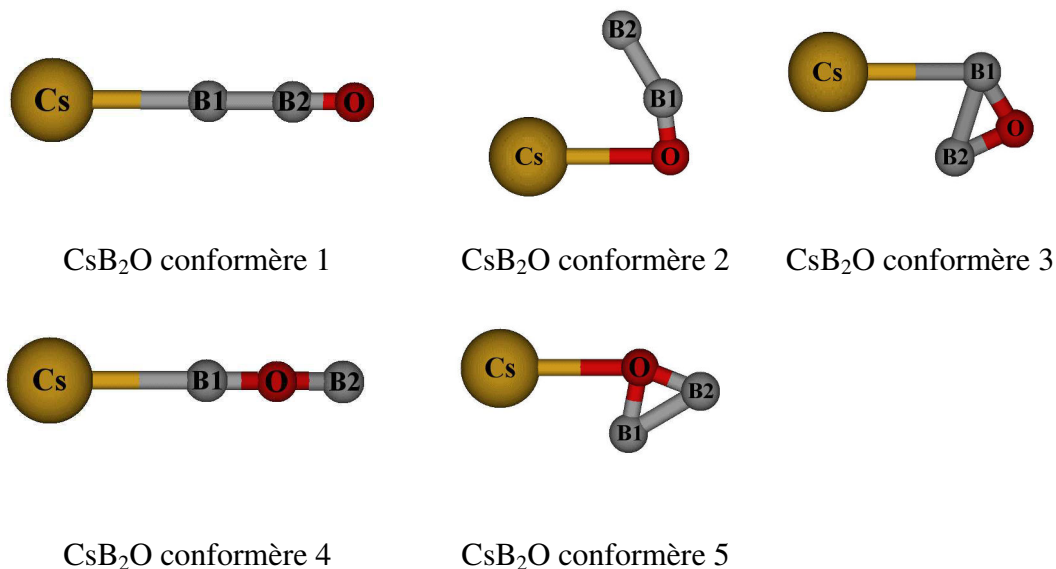


Figure III-4: Représentation schématique des 5 structures optimisées de type CsB_2O

Deux structures obtenues sont linéaires (conformère 1 : $Cs-B_1-B_2-O$ et conformère 4 : $Cs-B_1-O-B_2$) tandis que deux autres sont cycliques impliquant à la fois un cycle à 3 atomes avec soit une liaison entre l'atome de césium et un atome de bore (conformère 3), soit une liaison entre l'atome de césium et l'atome d'oxygène (conformère 5). Une autre structure en forme de faucille ou de "L" a été localisée sur la SEP (conformère 2).

Les valeurs calculées des variations d'enthalpie libre standard entre chaque conformère et le conformère 1, le plus stable à 300 K, sont rassemblées dans le Tableau III-2. La structure la plus stable est la conformation 1 jusqu'à des températures de l'ordre de 1700 K. On peut noter toutefois que les valeurs calculées de ΔG° sont relativement proches ($< 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans la suite de ce travail, nous ne retiendrons que les trois premières structures (conformères 1, 2 et 3).

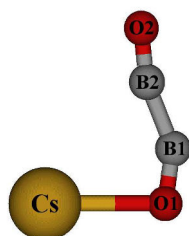
Tableau III-2: ΔG° calculées pour les espèces du type CsB_2O à 300, 500, 800 et 1800 K aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ^a

T (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			
	conformère 2	conformère 3	conformère 4	conformère 5
300	7,5 (7,3)	27,4 (27,1)	56,4 (56,5)	71,1 (71,0)
500	5,8 (5,7)	26,6 (26,4)	53,8 (52,4)	69,4 (69,4)
800	3,7 (3,7)	25,8 (25,8)	50,3 (46,1)	67,2 (67,3)
1800	-1,0 (-0,5)	24,9 (25,7)	40,7 (24,4)	61,2 (61,7)

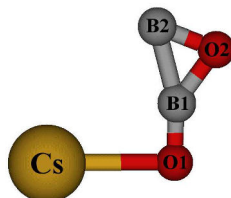
^a valeurs en italique.

I-4. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsB_2O_2

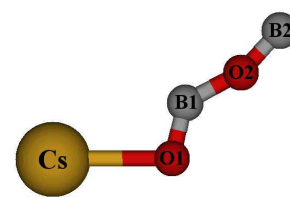
Six structures différentes, rapportées en Figure III-5, ont été obtenues.



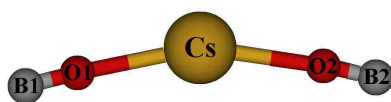
CsB_2O_2 conformère 1



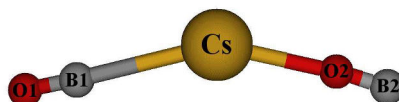
CsB_2O_2 conformère 2



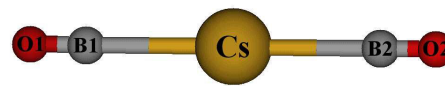
CsB_2O_2 conformère 3



CsB_2O_2 conformère 4



CsB_2O_2 conformère 5



CsB_2O_2 conformère 6

Figure III-5 : Représentation schématique des 6 structures optimisées de type CsB_2O_2

Dans le cas où l'atome de césium se trouve en position terminale, deux structures présentent un enchaînement différent au niveau des atomes ($Cs-O_1-B_1-B_2-O_2$ et $Cs-O_1-B_1-O_2-B_2$) avec une approche *cis* pour le conformère 1 et une approche *trans* pour le conformère 3 tandis que la troisième comporte un cycle à trois atomes ($B_1O_2B_2$). Dans le cas où l'atome de césium est en position centrale, deux structures non linéaires ont été obtenues (conformères 4 et 5) présentant deux séquences atomiques différentes ($B_1-O_2-Cs-O_2-B_2$ et $O_1-B_1-Cs-O_2-B_2$) ainsi qu'une structure linéaire ayant l'enchaînement atomique $O_1-B_1-Cs-B_2-O_2$ (conformère 6).

L'examen du Tableau III-3 montre que seule la première structure est stable dans tout le domaine de température étudié (300 – 1800 K) car les valeurs de ΔG°_T sont largement supérieures à $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On peut également noter que l'addition de fonctions diffuses n'a pas d'influence sur les valeurs calculées.

Tableau III-3: ΔG° calculées pour les espèces du type CsB_2O_2 à 300, 500, 800 et 1800 K aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ^a

T (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)				
	conf. 2	conf. 3	conf. 4	conf. 5	conf. 6
300	95,8 (95,7)	112,3 (112,2)	160,4 (162,2)	189,4 (189,9)	216,4 (215,7)
500	97,6 (97,5)	109,7 (109,6)	148,7 (150,0)	175,0 (174,9)	204,7 (203,5)
800	100,4 (100,4)	105,7 (105,6)	130,7 (131,1)	152,8 (152,0)	186,1 (184,0)
1800	109,2 (109,4)	92,0 (91,8)	69,7 (67,4)	78,3 (75,0)	120,9 (115,7)

^a valeurs en italique.

I-5. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type CsB_2O_4

Deux structures ont été mises en évidence pour les composés de type CsB_2O_4 (Figure III-6). Le premier conformère présente un cycle à 4 atomes (2 atomes de bore et 2 atomes d'oxygène) et l'atome de césium se situe en position terminale. Une autre structure non linéaire a été obtenue dans laquelle l'atome de césium se trouve en position centrale reliant deux groupements OBO (conformère 2).

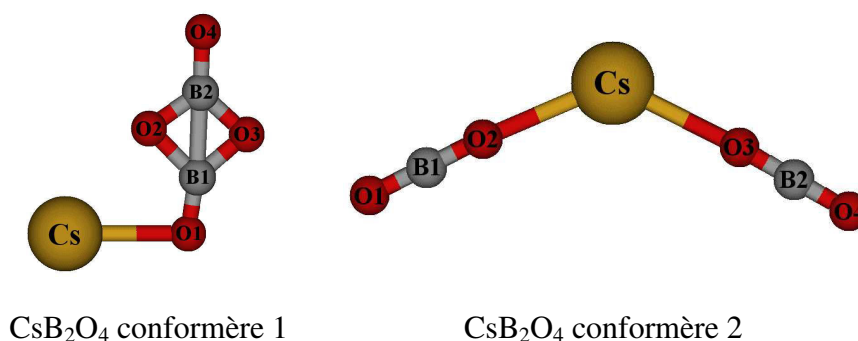


Figure III-6 : Représentation schématique des 2 structures optimisées de type CsB_2O_4

L'évolution de la variation d'enthalpie libre standard entre le conformère 2 et le conformère 1, le plus stable à 300 K, en fonction de la température est représentée sur la Figure III-7. Quelle que soit la base d'orbitales atomiques utilisée (cc-pVTZ et aug-cc-pVTZ),

pour des températures inférieures à 1150 K environ, le conformère 1 est la structure la plus stable des composés du type CsB_2O_4 ($\Delta G^\circ_T > 0$). A partir de 1150 K, le conformère 2 devient le plus stable ($\Delta G^\circ_T < 0$).

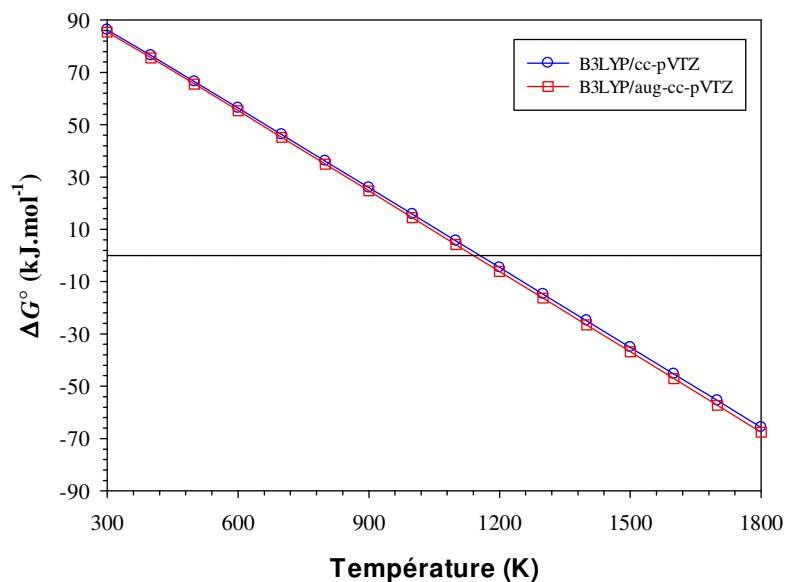
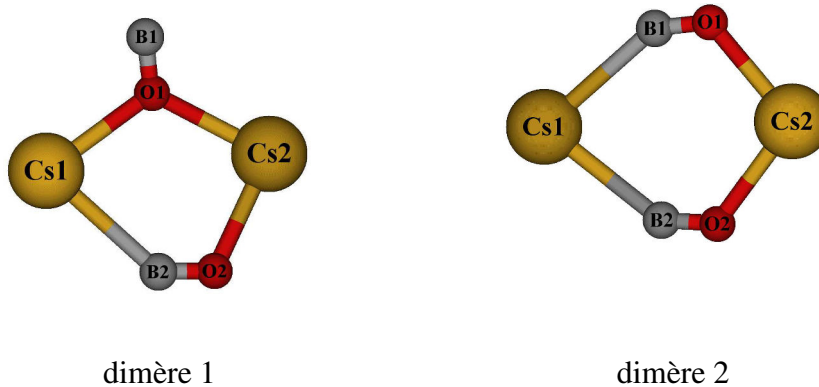


Figure III-7 : Evolution de ΔG° en fonction de la température aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ pour les espèces du type CsB_2O_4

I-6. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type $Cs_2B_2O_2$

Tout comme pour les monomères de type $CsBO_2$, les monomères $CsOB$ et $CsBO$ peuvent former des dimères. Les structures de 4 dimères de type $Cs_2B_2O_2$ ont été optimisées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ (Figure III-8).



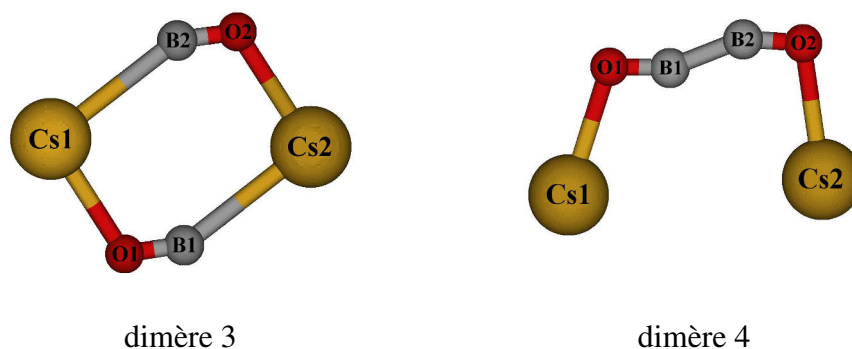


Figure III-8: Représentation schématique des 4 structures optimisées de type $Cs_2B_2O_2$

Trois structures cycliques ont été obtenues impliquant soit 5 atomes (dimère 1), soit 6 atomes (dimères 2 et 3). Une quatrième structure a été optimisée dans laquelle les deux atomes de bore sont liés avec une distance $r(B-B)$ voisine de 1,65 Å. Les valeurs calculées de ΔG° reportées dans le Tableau III-4 pour 4 températures (300, 500, 800 et 1800 K) montrent que toutes les structures cycliques sont à prendre à considération ($\Delta G^\circ < 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

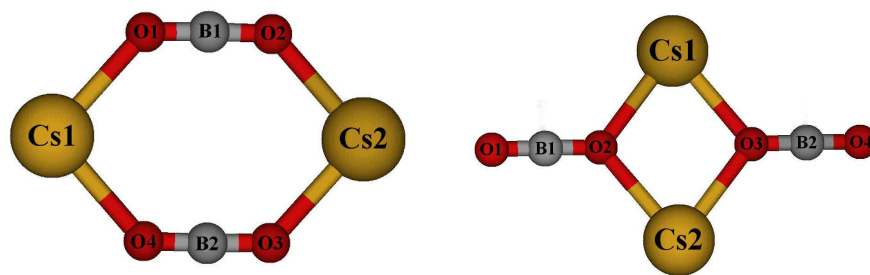
Tableau III-4: ΔG° calculées pour les espèces du type $Cs_2B_2O_2$ à 300, 500, 800 et 1800 K aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ^a

T (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)		
	Dimère 2	Dimère 3	Dimère 4
300	1,7 (<i>1,0</i>)	1,7 (<i>1,1</i>)	102,8 (<i>102,2</i>)
500	6,5 (<i>5,4</i>)	7,0 (<i>6,2</i>)	112,0 (<i>111,4</i>)
800	13,7 (<i>12,1</i>)	15,1 (<i>14,0</i>)	126,4 (<i>125,7</i>)
1800	37,9 (<i>34,6</i>)	42,3 (<i>40,1</i>)	175,2 (<i>174,0</i>)

^a valeurs en italique.

I-7. Structures et stabilité thermodynamique des espèces de type $Cs_2B_2O_4$

A partir des structures des deux conformères les plus stables des espèces du type $CsBO_2$, les recherches effectuées ont permis de localiser 2 structures cycliques différentes pour les dimères correspondants (Figure III-9).



$Cs_2B_2O_4$ dimère 1

$Cs_2B_2O_4$ dimère 2

Figure III-9 : Représentation schématique des 2 structures optimisées de type $Cs_2B_2O_4$

Le dimère 1 est un cycle à 8 atomes constitué des 2 fragments $Cs_1-O_1-B_1-O_2$ et $Cs_2-O_3-B_2-O_4$. Le dimère 2 est lui constitué des 2 fragments monomères $Cs_1-O_3-B_2-O_4$ et $Cs_2-O_2-B_1-O_1$ formant un cycle à 4 atomes (Cs_1, Cs_2, O_2, O_3). L'évolution de la variation d'enthalpie libre standard entre les deux dimères est représentée sur la Figure III-10 dans la gamme de température 300 – 1800 K.

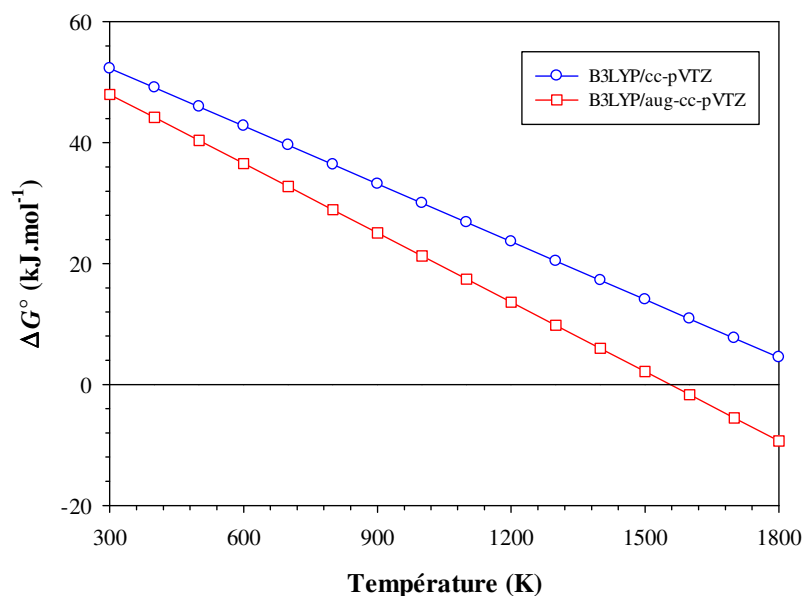


Figure III-10 : Evolution de ΔG° en fonction de la température aux niveaux de théorie $B3LYP/cc-pVTZ$ et $B3LYP/aug-cc-pVTZ$

Le dimère 1 est la structure la plus stable pour des températures inférieures à 1500-1600 K au niveau de théorie $B3LYP/aug-cc-pVTZ$.

II- Paramètres structuraux des espèces du type $Cs_xB_yO_z$

En termes de stabilité thermodynamique d'un point de vue enthalpie libre standard, 14 structures différentes ont été retenues pour les espèces du type $Cs_xB_yO_z$ se répartissant de la manière suivante : $CsBO$ (2), $CsBO_2$ (2), CsB_2O (3), CsB_2O_2 (1), CsB_2O_4 (1), $Cs_2B_2O_2$ (3) et $Cs_2B_2O_4$ (2). L'ensemble des paramètres géométriques optimisés aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ est reporté dans les Tableaux III-5 à III-7.

L'influence de la taille de la base d'orbitales atomiques (cc-pVTZ et aug-cc-pVTZ) sur toutes les valeurs calculées des distances r , des angles de valence θ et des angles dièdres ϕ est négligeable. A titre d'exemple, l'écart maximum relevé est de 0,014 Å correspondant à la longueur de liaison B–Cs dans la structure en forme d'ancre de $CsBO_2$ (conf. 2).

Tableau III-5 : Paramètres géométriques optimisés pour les espèces du type CsBO, CsBO₂, CsB₂O et CsB₂O₂ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ

Type	Espèce	Paramètres	Niveaux de théorie		
			B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ	
CsBO	CsOB	$r(O-Cs), \text{Å}$	2,681	2,693	
		$r(B-O), \text{Å}$	1,243	1,243	
		$\theta(BOCs), ^\circ$	105,7	104,4	
	CsBO	$r(B-Cs), \text{Å}$	3,107	3,112	
		$r(O-B), \text{Å}$	1,220	1,221	
		$\theta(OBCs), ^\circ$	180,0	180,0	
CsBO ₂	Conf. 1	$r(O_1-Cs), \text{Å}$	2,532	2,545	
		$r(B-O_1), \text{Å}$	1,284	1,283	
		$r(O_2-B), \text{Å}$	1,237	1,239	
		$\theta(BO_1Cs), ^\circ$	180,0	180,0	
		$\theta(O_2BO_1), ^\circ$	180,0	180,0	
		$\phi(O_2BO_1Cs), ^\circ$	0,0	0,0	
		$\phi(O_2BO_1Cs), ^\circ$	0,0	0,0	
	Conf. 2	$r(B-Cs), \text{Å}$	2,854	2,868	
		$r(O_1-B), \text{Å}$	1,260	1,260	
		$r(O_2-B), \text{Å}$	1,260	1,260	
		$\theta(O_1BCs), ^\circ$	82,7	82,7	
		$\theta(O_2BCs), ^\circ$	82,0	82,2	
		$\phi(O_2BCsO_1), ^\circ$	180,0	180,0	
		$\phi(O_2BCsO_1), ^\circ$	180,0	180,0	
CsB ₂ O	Conf. 1	$r(B_1-Cs), \text{Å}$	3,101	3,102	
		$r(B_2-B_1), \text{Å}$	1,663	1,663	
		$r(O-B_2), \text{Å}$	1,220	1,221	
		$\theta(B_2B_1Cs), ^\circ$	180,0	180,0	
		$\theta(OB_2B_1), ^\circ$	180,0	180,0	
		$\phi(OB_2B_1Cs), ^\circ$	0,0	0,0	
		$\phi(OB_2B_1Cs), ^\circ$	0,0	0,0	
		Conf. 2	$r(O-Cs), \text{Å}$	2,991	2,992
			$r(B_1-O), \text{Å}$	1,238	1,239
	$r(B_2-B_1), \text{Å}$		1,668	1,668	
	$\theta(B_1OCs), ^\circ$		83,8	83,8	
	$\theta(B_2B_1O), ^\circ$		154,6	154,5	
	$\phi(B_2B_1OCs), ^\circ$		-13,2	-13,9	
	Conf. 3		$r(B_1-Cs), \text{Å}$	3,189	3,189
			$r(O-B_1), \text{Å}$	1,372	1,372
			$r(B_2-O), \text{Å}$	1,373	1,373
		$\theta(OB_1Cs), ^\circ$	121,1	121,1	
		$\theta(B_2OB_1), ^\circ$	84,3	84,3	
$\phi(B_2OB_1Cs), ^\circ$		0,0	0,0		
$\phi(B_2OB_1Cs), ^\circ$		0,0	0,0		
CsB ₂ O ₂		Conf. 1	$r(O_1-Cs), \text{Å}$	2,748	2,752
			$r(B_1-O_1), \text{Å}$	1,253	1,253
	$r(B_2-B_1), \text{Å}$		1,634	1,635	
	$r(O_2-O_1), \text{Å}$		1,227	1,228	
	$\theta(B_1O_1Cs), ^\circ$		98,7	98,7	
	$\theta(B_2B_1O_1), ^\circ$		149,8	149,9	
	$\theta(O_2B_2B_1), ^\circ$		164,1	164,3	
	$\phi(B_2B_1O_1Cs), ^\circ$		0,1	0,0	
	$\phi(O_2B_2B_1O_1), ^\circ$		179,7	179,8	
	$\phi(O_2B_2B_1O_1), ^\circ$		179,7	179,8	

Tableau III-6 : Paramètres géométriques optimisés pour les espèces du type CsB_2O_4 et $Cs_2B_2O_2$ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ

Type	Espèce	Paramètres	Niveaux de théorie		
			B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ	
CsB ₂ O ₄	Conf. 1	$r(O_1-Cs)$, Å	2,723	2,726	
		$r(B_1-O_1)$, Å	1,275	1,275	
		$r(O_2-B_1)$, Å	1,514	1,514	
		$r(O_3-B_1)$, Å	1,437	1,438	
		$r(B_2-O_2)$, Å	1,397	1,397	
		$r(O_4-B_2)$, Å	1,339	1,340	
		$\theta(B_1O_1Cs)$, °	98,6	98,8	
		$\theta(O_2B_1O_1)$, °	126,0	126,1	
		$\theta(O_3B_1O_1)$, °	139,3	139,2	
		$\theta(B_2O_2B_1)$, °	80,0	80,1	
		$\theta(O_4B_2O_2)$, °	127,5	127,5	
		$\phi(O_2B_1O_1Cs)$, °	0,1	0,5	
		$\phi(O_3B_1O_1Cs)$, °	-179,8	-179,3	
		$\phi(B_2O_2B_1O_1)$, °	-180,0	-179,7	
$\phi(O_4B_2O_2B_1)$, °	-180,0	179,9			
Cs ₂ B ₂ O ₂	Dimère 1	$r(O_1-Cs_1)$, Å	2,878	2,878	
		$r(B_1-O_1)$, Å	1,247	1,247	
		$r(Cs_2-O_1)$, Å	2,876	2,878	
		$r(O_2-Cs_2)$, Å	2,815	2,822	
		$r(B_2-O_2)$, Å	1,235	1,235	
		$\theta(B_1O_1Cs_1)$, °	117,4	117,7	
		$\theta(Cs_2O_1Cs_1)$, °	116,8	116,4	
		$\theta(O_2Cs_2O_1)$, °	91,9	92,3	
		$\theta(B_2O_2Cs_2)$, °	116,8	115,9	
		$\phi(Cs_2O_1Cs_1B_2)$, °	-1,6	-1,7	
		$\phi(O_2Cs_2O_1Cs_1)$, °	2,0	2,1	
		$\phi(B_2O_2Cs_2O_1)$, °	-1,5	-1,6	
		Dimère 2	$r(B_1-Cs_1)$, Å	3,295	3,296
			$r(O_1-B_1)$, Å	1,235	1,235
	$r(Cs_2-O_1)$, Å		2,817	2,826	
	$r(O_2-Cs_2)$, Å		2,819	2,828	
	$r(B_2-O_2)$, Å		1,235	1,235	
	$\theta(O_1B_1Cs_1)$, °		143,8	144,7	
	$\theta(Cs_2O_1B_1)$, °		124,1	123,0	
	$\theta(O_2Cs_2O_1)$, °		103,5	104,3	
	$\theta(B_2O_2Cs_2)$, °		124,0	122,5	
	$\phi(Cs_2O_1B_1Cs_1)$, °		0,0	0,0	
	Dimère 3	$r(O_1-Cs_1)$, Å	2,808	2,814	
		$r(B_1-O_1)$, Å	1,235	1,235	
		$r(Cs_2-B_1)$, Å	3,312	3,316	
		$r(O_2-Cs_2)$, Å	2,808	2,814	
		$r(B_2-O_2)$, Å	1,235	1,235	
		$\theta(B_1O_1Cs_1)$, °	121,9	120,5	
		$\theta(Cs_2B_1O_1)$, °	145,2	146,1	
		$\theta(O_2Cs_2B_1)$, °	92,9	93,4	
		$\theta(B_2O_2Cs_2)$, °	121,9	120,5	
		$\phi(Cs_2B_1O_1Cs_1)$, °	0,0	0,0	
$\phi(O_2Cs_2B_1O_1)$, °		0,0	0,0		
$\phi(B_2O_2Cs_2B_1)$, °		0,0	0,0		

Tableau III-7 : Paramètres géométriques optimisés pour les espèces du type $Cs_2B_2O_4$ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ

Type	Espèce	Paramètres	Niveaux de théorie	
			B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ
$Cs_2B_2O_4$	Dimère 1	$r(O_1-Cs_1), \text{Å}$	2,761	2,770
		$r(B_1-O_1), \text{Å}$	1,260	1,260
		$r(O_2-B_1), \text{Å}$	1,260	1,260
		$r(Cs_2-O_2), \text{Å}$	2,762	2,769
		$r(O_3-Cs_2), \text{Å}$	2,762	2,770
		$r(B_2-O_3), \text{Å}$	1,260	1,260
		$r(O_4-B_2), \text{Å}$	1,260	1,260
		$\theta(B_1O_1Cs_1), ^\circ$	133,1	132,7
		$\theta(O_2B_1O_1), ^\circ$	177,7	177,6
		$\theta(Cs_2O_2B_1), ^\circ$	132,8	133,0
		$\theta(O_3Cs_2O_2), ^\circ$	96,4	96,7
		$\theta(B_2O_3Cs_2), ^\circ$	132,8	132,7
		$\theta(O_4B_2O_3), ^\circ$	177,7	177,6
		$\phi(O_2B_1O_1Cs_1), ^\circ$	0,0	0,0
		$\phi(Cs_2O_2B_1O_1), ^\circ$	0,0	0,0
		$\phi(O_3Cs_2O_2B_1), ^\circ$	0,0	0,0
		$\phi(B_2O_3Cs_2O_2), ^\circ$	0,0	0,0
	$\phi(O_4B_2O_3Cs_2), ^\circ$	0,0	0,0	
	Dimère 2	$r(B_1-O_1), \text{Å}$	1,237	1,238
		$r(O_2-B_1), \text{Å}$	1,285	1,284
		$r(Cs_1-O_2), \text{Å}$	2,811	2,819
		$r(O_3-Cs_1), \text{Å}$	2,811	2,819
		$r(Cs_2-O_3), \text{Å}$	2,811	2,819
		$r(B_2-O_3), \text{Å}$	1,285	1,284
		$r(O_4-B_2), \text{Å}$	1,237	1,238
		$\theta(O_2B_1O_1), ^\circ$	180,0	180,0
		$\theta(Cs_1O_2B_1), ^\circ$	128,5	128,5
		$\theta(O_3Cs_1O_2), ^\circ$	77,0	77,1
		$\theta(Cs_2O_3Cs_1), ^\circ$	103,0	102,9
		$\theta(B_2O_3Cs_1), ^\circ$	128,5	128,5
		$\theta(O_4B_2O_3), ^\circ$	180,0	180,0
		$\phi(Cs_1O_2B_1O_1), ^\circ$	180,0	180,0
		$\phi(O_3Cs_1O_2B_1), ^\circ$	180,0	180,0
$\phi(Cs_2O_3Cs_1O_2), ^\circ$		0,0	0,0	
$\phi(B_2O_3Cs_1O_2), ^\circ$	180,0	180,0		
$\phi(O_4B_2O_3Cs_1), ^\circ$	180,0	180,0		

Seules quelques études expérimentales [1], [2] et [3] ont porté sur la détermination des structures des métaborates de césium ($CsBO_2$) par diffraction électronique en phase gazeuse. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau III-8.

Tableau III-8: Paramètres géométriques de $CsBO_2$

Paramètres	Komarov et Ezhov [1]	Kullikov et al. [2]	Ezhov et Komarov [3]
$r(O_1-Cs)$, Å	$2,63 \pm 0,06$	$2,71 \pm 0,04$	$2,69 \pm 0,02$
$r(B-O_1)$, Å	$1,25 \pm 0,026$	$1,266 \pm 0,006$	$1,298 \pm 0,005$
$r(O_2-B)$, Å	$1,25 \pm 0,026$	$1,266 \pm 0,006$	$1,219 \pm 0,005$
$\theta(BO_1Cs)$, °	130 ± 10	127 ± 3	125 ± 1
Température (K)	1080 ± 30	1090 ± 10	1080 ± 10

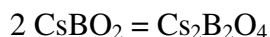
Si on compare les données de la littérature pour $CsBO_2$ avec celles calculées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ, la principale différence concerne le type de structure. Les données de la littérature indiquent une structure de type CsOBO non linéaire avec un angle de valence $\theta(BO_1Cs)$ voisin de 130° alors que nous obtenons deux structures (une forme linéaire et une forme ancre) dont la dominante est linéaire. Il est intéressant de noter que nous avons cherché à obtenir une structure de type CsOBO non linéaire aux niveaux de théorie utilisés. Aucun minimum n'a été localisé sur la SEP, seul un point selle d'ordre 1 a été obtenu.

L'examen des longueurs de liaison $r(B-O_1)$ et $r(O_2-B)$ montre que les valeurs obtenues à partir des spectres de diffraction électronique en phase gazeuse sont proches de celles calculées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. On peut remarquer que les travaux de Komarov et Ezhov [1] et Kullikov et al. [2] prévoient une structure avec deux liaisons $B-O_1$ et O_2-B identiques alors que ceux de Ezhov et Komarov [3] estiment que les valeurs des deux longueurs de liaison sont légèrement différentes (1.298 et 1.219 Å). Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus pour le conformère 2 (liaisons B-O identiques) et le conformère 1 (liaisons B-O différentes).

Concernant la liaison O_1-Cs , les valeurs obtenues de $r(O_1-Cs)$ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et aug-cc-pVTZ sont 2,532 et 2,545 Å pour le conformère 1 et 2,969 et 2,989 Å pour le conformère 2. L'analyse des données de la littérature montre des valeurs de $r(O_1-Cs)$ plutôt proches de 2,7 Å, valeur médiane entre les 2 conformères stables.

En reprenant les valeurs calculées de ΔG° calculées à différentes températures (voir Tableau III-1), on s'aperçoit que seul le conformère 1 ($CsOBO$ linéaire) est stable pour une température voisine de 1080 K correspondant aux expériences menées dans la littérature.

Par contre, on peut penser que le monomère de type $CsBO_2$ (conformère 1) va réagir avec lui-même pour former le dimère (dimère 1) selon la réaction suivante :



Le Tableau III-9 présente l'ensemble des valeurs calculées de ΔG° pour la réaction de dimérisation aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ à différentes températures. L'examen du Tableau III-9 montre qu'en dessous d'une certaine température appelée température d'équilibre (T_{eq}), la réaction est spontanée et seule la forme dimère ($Cs_2B_2O_4$) est stable alors qu'au dessus de cette température, la forme monomère est la plus stable. La valeur de T_{eq} est voisine de 1100 K quel que soit le niveau de théorie utilisé.

Tableau III-9: ΔG° calculées^a aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ pour la réaction de dimérisation $2 CsBO_2 = Cs_2B_2O_4$ en fonction de la température

T (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	
	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ
300	-129,1	-131,5
500	-96,1	-97,6
700	-63,7	-64,4
900	-31,8	-31,5
1000	-16,0	-15,3
1100	-0,2	0,9
1200	15,4	17,0
1400	46,5	49,0
1600	77,4	80,8
1800	108,1	112,3
2000	138,6	143,7

^a incluant la correction BSSE qui vaut 13,1 et 1,4 kJ mol⁻¹ respectivement pour les niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ.

A la température de 1080 K environ où les expériences ont été menées, nos calculs prévoient donc que la structure la plus stable est $Cs_2B_2O_4$ sous sa forme dimère 1. L'examen des paramètres géométriques reportés dans le Tableau III-7 montre que les valeurs calculées de l'angle de valence $\theta(B_1O_1Cs_1)$ et $\theta(B_2O_3Cs_2)$ sont proches de 133° quel que soit le niveau de théorie. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs tirées de la littérature à partir des expériences de diffraction électronique en phase gazeuse. Les valeurs obtenues pour les longueurs de liaison $r(O_1-Cs_1)$ et $r(Cs_2-O_2)$ dans le dimère 1 sont proches de 2,76 Å, en bon accord avec les valeurs expérimentales (environ 2,7 Å).

A partir des géométries optimisées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ, les fréquences vibrationnelles ont été calculées aux mêmes niveaux en utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique.

Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction de dimérisation de CsBO₂ est spontanée conduisant au dimère 1 de Cs₂B₂O₄. Les valeurs calculées des fréquences vibrationnelles de CsBO₂ (Conf. 1) sous sa forme CsOBO linéaire sont regroupées dans le Tableau III-10 tandis que les valeurs des fréquences vibrationnelles des 12 autres structures pour les espèces du type CsBO, CsBO₂ (conformère 2), CsB₂O, CsB₂O₂, CsB₂O₄, Cs₂B₂O₂ et Cs₂B₂O₄ sont rassemblées dans le Tableau III-11. A notre connaissance, seule l'espèce de type CsBO₂ a fait l'objet d'études expérimentales, les valeurs obtenues sont également données dans le Tableau III-10 afin de les comparer avec nos résultats.

Tableau III-10: Fréquences vibrationnelles ajustées^a (en cm⁻¹) de CsOBO linéaire calculées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. Comparaison avec les valeurs de la littérature

Niveau de théorie		Fréquences vibrationnelles (cm ⁻¹)						
B3LYP/cc-pVTZ		29	29	208	552	552	1080	1942
B3LYP/aug-cc-pVTZ		25	25	204	557	557	1082	1936
<i>Littérature</i>	<i>Méthode</i>							
<i>Büchler et Marram</i> [4]	<i>IR - gaz</i>				610			1935
<i>Seshadri et al.</i> [5]	<i>IR – isolation en matrice (Ar, Kr)</i>	60 ^b		206,5	576,3	581	1076,7	1945,4
<i>Shapovalov et al.</i> [6]	<i>IR – isolation en matrice (Ar, Kr)</i>			207	577	581	1076,9	1945,6
<i>Teghil et al.</i> [7]	<i>IR – isolation en matrice (Ar)</i>			207	576,5	581	1076,9	1945,6
<i>Konings et al.</i> [8]	<i>IR - gaz</i>	60 ^b		232,8	588	632	1045	1933
<i>Ezhov et Komarov</i> [3]	<i>Revue</i>	57 ^c		233	588	632	1045	1935

^a Facteurs d'ajustement: 0,965 [9] et 0,970 [9] respectivement aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. ^b Valeur estimée à partir des déplacements isotopiques. ^c Valeur calculée en utilisant le modèle ionique à partir de la structure connue du sel.

Quel que soit le niveau de théorie, les valeurs calculées des fréquences vibrationnelles ajustées sont en bon accord avec celles de la littérature obtenues par spectroscopie IR soit en étudiant la phase gazeuse soit en étudiant les composés isolés en matrice sous gaz inerte. On peut noter toutefois que pour le premier mode de vibration mettant en jeu la liaison Cs–O, les valeurs estimées à la fois par Seshadri et al. [5] et par Konings et al. [8] (60 cm⁻¹) sont nettement différentes de celles calculées avec la méthode B3LYP et les bases d'orbitales

atomiques cc-pVTZ et aug-cc-pVTZ (29 et 25 cm^{-1} , respectivement). On peut cependant noter que des modes de vibration ayant des valeurs de l'ordre de 60 cm^{-1} sont obtenus dans les calculs des fréquences vibrationnelles de $Cs_2B_2O_4$.

Tableau III-11: Fréquences vibrationnelles ajustées^a (en cm^{-1}) des espèces de type $Cs_xB_yO_z$ calculées au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ^b

Espèces	Fréquences vibrationnelles
CsBO (conformère 1)	102, 232, 1627 <i>107, 228, 1634</i>
CsBO (conformère 2)	112, 112, 178, 1780 <i>105, 105, 178, 1780</i>
CsBO ₂ (conformère 2)	72, 176, 553, 618, 1096, 1895 <i>68, 173, 558, 619, 1098, 1898</i>
CsB ₂ O (conformère 1)	61, 75, 151, 346, 373, 748, 1818 <i>60, 74, 152, 340, 369, 749, 1819</i>
CsB ₂ O (conformère 2)	99, 156, 244, 377, 659, 1677 <i>98, 156, 248, 377, 661, 1681</i>
CsB ₂ O (conformère 3)	145, 155, 169, 496, 860, 1234 <i>146, 155, 170, 499, 865, 1239</i>
CsB ₂ O ₂ (conformère 1)	55, 195, 196, 264, 363, 373, 577, 1605, 1802 <i>54, 193, 195, 265, 360, 370, 578, 1610, 1806</i>
CsB ₂ O ₄ (conformère 1)	58, 73, 133, 173, 296, 494, 548, 564, 623, 708, 788, 949, 1137, 1258, 1608 <i>60, 71, 135, 172, 296, 495, 553, 565, 625, 712, 788, 952, 1139, 1259, 1610</i>
Cs ₂ B ₂ O ₂ (dimère 1)	24, 27, 39, 48, 96, 106, 138, 172, 177, 206, 1606, 1685 <i>25, 30, 39, 48, 97, 107, 138, 171, 177, 205, 1613, 1691</i>
Cs ₂ B ₂ O ₂ (dimère 2)	27, 37, 93, 104, 107, 115, 152, 160, 187, 212, 1684, 1691 <i>27, 36, 94, 102, 109, 114, 151, 159, 185, 210, 1690, 1697</i>
Cs ₂ B ₂ O ₂ (dimère 3)	34, 39, 96, 105, 111, 114, 157, 162, 190, 209, 1683, 1685 <i>33, 38, 98, 107, 110, 114, 157, 162, 189, 207, 1690, 1691</i>
Cs ₂ B ₂ O ₄ (dimère 1)	37, 42, 56, 64, 67, 91, 151, 155, 185, 211, 556, 561, 562, 572, 1081, 1083, 1905, 1931 <i>37, 41, 56, 63, 67, 89, 149, 153, 183, 209, 561, 564, 565, 574, 1084, 1086, 1908, 1934</i>
Cs ₂ B ₂ O ₄ (dimère 2)	18, 18, 22, 43, 54, 69, 128, 137, 157, 197, 552, 553, 567, 571, 1065, 1066, 1928, 1938 <i>11, 17, 18, 42, 53, 69, 126, 136, 156, 195, 557, 558, 570, 573, 1069, 1070, 1929, 1939</i>

^a Facteurs d'ajustement: 0,965 [9] et 0,970 [9] respectivement aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. ^b Valeurs calculées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ sont en italique.

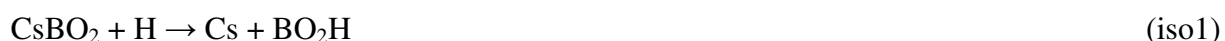
III- Enthalpies standard de formation à 298 K des espèces du type $Cs_xB_yO_z$

Pour chaque niveau de théorie utilisé dans ce travail, les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ_{298K}$ pour les espèces du type $Cs_xB_yO_z$ ont été déterminées en utilisant à la fois leur réaction d'atomisation et une réaction isogyrique dont le principe est

expliqué dans le chapitre II. Les enthalpies standard de formation à 298 K de chaque espèce cible sont donc obtenues à partir des valeurs calculées des enthalpies de réaction ainsi que des valeurs issues de la littérature pour les espèces dites de référence.

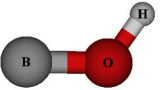
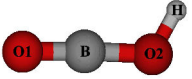
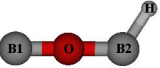
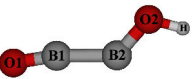
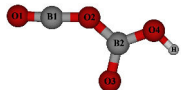
Dans le cas de la réaction d'atomisation, les valeurs retenues des enthalpies standard de formation à 298 K pour les atomes en phase gazeuse sont les suivantes : $\Delta_f H^\circ_{298K} (B) = 570,3 \pm 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [10]; $\Delta_f H^\circ_{298K} (O) = 249,2 \pm 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [11] et $\Delta_f H^\circ_{298K} (Cs) = 76,5 \pm 1,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [11]. On peut remarquer que la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'atome de bore a subi plusieurs modifications depuis celle publiée dans JANAF [11] ($\Delta_f H^\circ_{298K} = 560 \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Storm et Mueller [12] ont recommandé une valeur de $(569,9 \pm 0,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$ en se basant sur une estimation de Ruscic [13]. Martin et Taylor [14] ont calculé les énergies d'atomisation de BF et BF₃ avec une méthodologie composite basée sur la méthode CCSD(T). Ils ont utilisé leurs résultats pour estimer l'enthalpie de formation de l'atome de bore et leur valeur est en bon accord avec celle de Ruscic [13]. Plus récemment, Karton et Martin [10] ont re-évalué l'enthalpie standard de formation de l'atome de bore à $(570,3 \pm 0,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour ce faire, ils se sont basés sur les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}(BF_3)$ [15] et $\Delta_f H^\circ_{298K}(B_2H_6)$ [16] et ils ont calculé l'énergie d'atomisation de ces espèces à l'aide de la méthode W4. Nous avons choisi d'utiliser cette valeur comme référence.

Le jeu de réactions isogyriques utilisées dans ce travail est le suivant



A part la valeur de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ pour l'atome d'hydrogène ($218,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [11]), celles de BOH, BO₂H, B₂OH, B₂O₂H et B₂O₄H ont été estimées dans le cadre de ce travail (Tableau III-12) par la technique de la réaction d'atomisation en phase gazeuse aux mêmes niveaux de théorie que ceux utilisés pour les espèces contenant du césium.

Tableau III-12: Valeurs des enthalpies standard de formation à 298 K des espèces de référence utilisées dans le jeu de réactions isogyriques. Comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

Espèces		$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol ⁻¹)		
		Niveaux de théorie		Littérature
		B3LYP/CBS (Peterson/aTaQa5)	CCSD(T)/CBS (Peterson/aTaQa5)	
BOH (singulet)		-46,2	-44,7	-40,6 ^a [17] -50,6 ^b [17] -46,4 ^c [18]
BO ₂ H (singulet)		-548,0	-543,8	-537,2 ^a [17] -553,5 ^b [17] -560,7 [11]
B ₂ OH (doublet)		136,6	164,7	135,1 ^a [17] 154,4 ^b [17]
B ₂ O ₂ H (doublet)		-316,0	×	
B ₂ O ₄ H (doublet)		-1029,5	×	

^a Valeur calculée au niveau de théorie B3PW91/6-311+G(2df,2pd). ^b Valeur calculée avec la méthode CBS-Q. ^c Valeur calculée au niveau de théorie CCSD(T)/CBS.

Les valeurs retenues correspondent à la moyenne des enthalpies standard de formation à 298 K calculées

- soit aux niveaux de théorie B3LYP/CBS(aTaQa5)//B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)//B3LYP/aug-cc-pVTZ,
- soit aux niveaux de théorie CCSD(T)/CBS(aTaQa5)//B3LYP/cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

On peut tout d'abord noter que les valeurs calculées de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ diffèrent légèrement selon le niveau de théorie (B3LYP et CCSD(T)). Concernant BOH, un très bon accord est observé entre nos valeurs calculées soit avec la méthode B3LYP (-46,2 kJ.mol⁻¹) soit avec la méthode CCSD(T) (-44,7 kJ.mol⁻¹) et celle déterminée précédemment par Grant et Dixon (-46,4 kJ.mol⁻¹) [18]. Pour BO₂H et B₂OH, les valeurs calculées sont relativement proches de celles reportées dans la littérature. A notre connaissance, aucune autre valeur de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ n'est connue dans la littérature pour les autres espèces (B₂O₂H et B₂O₄H). Les paramètres

structuraux (géométries et fréquences vibrationnelles) ainsi que les valeurs calculées à différents niveaux de théorie des enthalpies standard de formation à 298 K de ces espèces sont détaillées dans l'Annexe A.

Pour les espèces du type $CsBO$, $CsBO_2$ et CsB_2O , les calculs d'énergie potentielle ont pu être menés aux niveaux de théorie suivants :

- B3LYP/aug-cc-pVnZ//B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVnZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ (n = T, Q, 5)
- B3LYP/CBS sur les géométries optimisées en B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ,
- CCSD(T)/aug-cc-pVnZ//B3LYP/cc-pVTZ et CCSD(T)/aug-cc-pVnZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ (n = T, Q, 5),
- CCSD(T)/CBS sur les géométries optimisées en B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Pour les autres espèces (CsB_2O_2 , CsB_2O_4 , $Cs_2B_2O_2$ et $Cs_2B_2O_4$), seuls les calculs employant la méthode B3LYP ont été réalisés car la réalisation d'un calcul CCSD(T) avec la base d'orbitales atomiques aug-cc-pV5Z est au-delà des ressources informatiques disponibles.

Les énergies potentielles ont été également estimées à l'aide de la méthodologie CBS (Halkier/aTaQ, Halkier/aQa5, et Peterson/aTaQa5) décrite dans le chapitre II.

Des corrections supplémentaires dues au couplage spin-orbite ont été appliquées aux énergies potentielles calculées avec les méthodes B3LYP et CCSD(T). Ces valeurs sont respectivement de $-0,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-0,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les atomes de bore et d'oxygène [19]. Pour toutes les autres espèces étudiées, nous avons négligé l'influence du couplage spin-orbite sur l'énergie potentielle calculée.

Dans le cas uniquement de la méthodologie CCSD(T)/CBS, il faut prendre en compte deux autres corrections à l'énergie potentielle (pour plus de détails, voir chapitre II) :

- la corrélation électronique entre les électrons de cœur et les électrons de valence (core-valence), notée ΔE_{CV} .
- les effets relativistes scalaires (Mass-Velocity Darwin one electron), notée ΔE_{MVD} .

A titre d'exemple, le Tableau III-13 rassemble les valeurs calculées des corrections ΔE_{CV} et ΔE_{MVD} pour les deux conformères de $CsBO_2$. On peut tout d'abord remarquer que ces deux corrections sont très faibles lors de l'emploi de la réaction isogyrique dans le calcul de l'énergie potentielle.

Tableau III-13 : Valeurs des corrections ΔE_{CV} et ΔE_{MVD} sur l'énergie potentielle pour les deux conformères de type $CsBO_2$

Niveau de théorie	ΔE_{CV} (kJ.mol ⁻¹)		ΔE_{MVD} (kJ.mol ⁻¹)	
	Atomisation	Isogyrique (iso1)	Atomisation	Isogyrique (iso1)
CCSD(T)/cc-pwCVTZ//B3LYP/cc-pVTZ	⁽ⁱ⁾ 8,5 ⁽ⁱⁱ⁾ 8,6	⁽ⁱ⁾ -0,1 ⁽ⁱⁱ⁾ -0,1		
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ//B3LYP/cc-pVTZ	⁽ⁱ⁾ 8,7 ⁽ⁱⁱ⁾ 8,8	⁽ⁱ⁾ -0,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -0,1		
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ	⁽ⁱ⁾ 8,7 ⁽ⁱⁱ⁾ 8,7	⁽ⁱ⁾ -0,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -0,1		
CISD/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVTZ			⁽ⁱ⁾ -2,9 ⁽ⁱⁱ⁾ -2,8	⁽ⁱ⁾ 0,0 ⁽ⁱⁱ⁾ 0,1
CISD/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ			⁽ⁱ⁾ -2,9 ⁽ⁱⁱ⁾ -2,8	⁽ⁱ⁾ 0,0 ⁽ⁱⁱ⁾ 0,1

⁽ⁱ⁾ Conformère 1. ⁽ⁱⁱ⁾ Conformère 2.

Par contre, pour la réaction d'atomisation, ΔE_{CV} et ΔE_{MVD} doivent être prises en compte car elles contribuent de manière non négligeable à l'énergie potentielle avec respectivement environ +8 et -3 kJ.mol⁻¹. Il est intéressant de noter que l'ajout de fonctions diffuses dans la taille de la base d'orbitales atomiques (en passant de cc-pwCVTZ à aug-cc-pwCVTZ) n'a pas d'influence sur la valeur calculée de la correction core-valence. Les mêmes tendances ont été observées pour les autres espèces du césium.

Les Tableaux III-14 à III-20 rassemblent respectivement les valeurs calculées de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ pour les espèces à l'état fondamental de type $CsBO_2$, $Cs_2B_2O_4$, $CsBO$, CsB_2O , CsB_2O_2 , CsB_2O_4 et $Cs_2B_2O_2$ à différents niveaux de théorie. Dans le cas des dimères, les énergies potentielles calculées aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ (n = T, Q, 5) ont été corrigées en prenant en compte les effets de la BSSE (voir chapitre II). Cette correction est ici relativement faible quel que soit le niveau de théorie (< 2 kJ.mol⁻¹).

Tableau III-14 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour les deux conformères de type singulet $CsBO_2$

Niveaux de théorie	Géométrie							
	B3LYP/cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ					
Energie potentielle	Atomisation	Isogyrique (iso1)	Atomisation	Isogyrique (iso1)				
B3LYP/aug-cc-pVTZ	(i) -670,9 (ii) -669,1	(i) -681,9 (ii) -680,1	(i) -672,2 (ii) -669,1	(i) -683,3 (ii) -680,2				
B3LYP/aug-cc-pVQZ	(i) -675,9 (ii) -675,9	(i) -679,3 (ii) -679,3	(i) -676,6 (ii) -675,8	(i) -680,2 (ii) -679,4				
B3LYP/aug-cc-pV5Z	(i) -678,3 (ii) -678,3	(i) -679,5 (ii) -679,5	(i) -679,0 (ii) -678,2	(i) -680,4 (ii) -679,6				
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	(i) -679,5 (ii) -680,8	(i) -677,4 (ii) -678,7	(i) -679,9 (ii) -680,8	(i) -677,9 (ii) -678,8				
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	(i) -680,8 (ii) -680,8	(i) -679,7 (ii) -679,7	(i) -681,6 (ii) -680,8	(i) -680,6 (ii) -679,8				
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	(i) -679,7 (ii) -679,7	(i) -679,6 (ii) -679,6	(i) -680,4 (ii) -679,6	(i) -680,5 (ii) -679,7				
Energie potentielle	Atomisation		Isogyrique (iso1)		Atomisation		Isogyrique (iso1)	
	Corrections core-valence							
	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	(i) -640,1 (ii) -643,5	(i) -640,2 (ii) -643,7	(i) -686,1 (ii) -689,6	(i) -686,1 (ii) -689,5	(i) -641,1 (ii) -643,5	(i) -687,1 (ii) -689,5	(i) -687,1 (ii) -689,5	(i) -687,1 (ii) -689,5
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	(i) -675,2 (ii) -678,2	(i) -675,3 (ii) -678,4	(i) -688,3 (ii) -691,3	(i) -688,3 (ii) -691,3	(i) -676,1 (ii) -678,1	(i) -689,2 (ii) -691,3	(i) -689,2 (ii) -691,3	(i) -689,2 (ii) -691,3
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	(i) -685,2 (ii) -688,6	(i) -685,4 (ii) -688,8	(i) -690,1 (ii) -693,5	(i) -690,1 (ii) -693,5	(i) -686,1 (ii) -688,5	(i) -691,0 (ii) -693,4	(i) -691,0 (ii) -693,4	(i) -691,0 (ii) -693,4
CCSD(T)/CBS(Halkier/aTaQ)	(i) -700,8 (ii) -703,5	(i) -701,0 (ii) -703,7	(i) -689,9 (ii) -692,7	(i) -689,9 (ii) -692,6	(i) -701,6 (ii) -703,4	(i) -690,8 (ii) -692,5	(i) -690,8 (ii) -692,5	(i) -690,8 (ii) -692,5
CCSD(T)/CBS(Halkier/aQa5)	(i) -695,8 (ii) -699,5	(i) -696,0 (ii) -699,7	(i) -692,0 (ii) -695,7	(i) -692,0 (ii) -695,7	(i) -696,7 (ii) -699,4	(i) -692,8 (ii) -695,6	(i) -692,8 (ii) -695,6	(i) -692,8 (ii) -695,6
CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)	(i) -691,1 (ii) -694,6	(i) -691,3 (ii) -694,8	(i) -691,2 (ii) -694,8	(i) -691,1 (ii) -694,7	(i) -691,9 (ii) -694,5	(i) -691,1 (ii) -694,4	(i) -691,1 (ii) -694,4	(i) -691,1 (ii) -694,4

(i) Conformère 1. (ii) Conformère 2.

Tableau III-15 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour les deux dimères de type singulet $Cs_2B_2O_4$

Niveaux de théorie	Géométrie			
	B3LYP/cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
Energie potentielle	Atomisation	Isogyrique (iso2)	Atomisation	Isogyrique (iso2)
B3LYP/aug-cc-pVTZ	⁽ⁱ⁾ -1526,0	⁽ⁱ⁾ -1547,9	⁽ⁱ⁾ -1525,9	⁽ⁱ⁾ -1548,1
	⁽ⁱⁱ⁾ -1467,4	⁽ⁱⁱ⁾ -1489,3	⁽ⁱⁱ⁾ -1467,3	⁽ⁱⁱ⁾ -1489,5
B3LYP/aug-cc-pVQZ	⁽ⁱ⁾ -1539,7	⁽ⁱ⁾ -1546,5	⁽ⁱ⁾ -1539,6	⁽ⁱ⁾ -1546,6
	⁽ⁱⁱ⁾ -1481,0	⁽ⁱⁱ⁾ -1487,9	⁽ⁱⁱ⁾ -1480,9	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,0
B3LYP/aug-cc-pV5Z	⁽ⁱ⁾ -1544,3	⁽ⁱ⁾ -1546,7	⁽ⁱ⁾ -1544,2	⁽ⁱ⁾ -1546,8
	⁽ⁱⁱ⁾ -1485,6	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,1	⁽ⁱⁱ⁾ -1485,5	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,2
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	⁽ⁱ⁾ -1549,7	⁽ⁱ⁾ -1545,5	⁽ⁱ⁾ -1549,5	⁽ⁱ⁾ -1545,6
	⁽ⁱⁱ⁾ -1491,0	⁽ⁱⁱ⁾ -1486,8	⁽ⁱⁱ⁾ -1490,9	⁽ⁱⁱ⁾ -1486,9
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	⁽ⁱ⁾ -1549,1	⁽ⁱ⁾ -1547,0	⁽ⁱ⁾ -1549,0	⁽ⁱ⁾ -1547,1
	⁽ⁱⁱ⁾ -1490,5	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,3	⁽ⁱⁱ⁾ -1490,3	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,5
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	⁽ⁱ⁾ -1546,9	⁽ⁱ⁾ -1546,9	⁽ⁱ⁾ -1546,8	⁽ⁱ⁾ -1547,0
	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,3	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,2	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,2	⁽ⁱⁱ⁾ -1488,4

⁽ⁱ⁾ Dimère 1. ⁽ⁱⁱ⁾ Dimère 2.

Tableau III-16 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour les deux conformères de type singulet CsBO

Niveaux de théorie	Géométrie					
	B3LYP/cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ			
Energie potentielle	Atomisation	Isogyrique (iso3)	Atomisation	Isogyrique (iso3)		
B3LYP/aug-cc-pVTZ	⁽ⁱ⁾ -201,5 ⁽ⁱⁱ⁾ -186,0	⁽ⁱ⁾ -201,7 ⁽ⁱⁱ⁾ -186,2	⁽ⁱ⁾ -201,5 ⁽ⁱⁱ⁾ -186,0	⁽ⁱ⁾ -201,8 ⁽ⁱⁱ⁾ -186,3		
B3LYP/aug-cc-pVQZ	⁽ⁱ⁾ -205,9 ⁽ⁱⁱ⁾ -190,7	⁽ⁱ⁾ -201,9 ⁽ⁱⁱ⁾ -186,8	⁽ⁱ⁾ -205,9 ⁽ⁱⁱ⁾ -190,7	⁽ⁱ⁾ -202,0 ⁽ⁱⁱ⁾ -186,9		
B3LYP/aug-cc-pV5Z	⁽ⁱ⁾ -207,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -192,1	⁽ⁱ⁾ -202,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -186,9	⁽ⁱ⁾ -207,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -192,1	⁽ⁱ⁾ -202,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -187,0		
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	⁽ⁱ⁾ -209,1 ⁽ⁱⁱ⁾ -194,2	⁽ⁱ⁾ -202,0 ⁽ⁱⁱ⁾ -187,2	⁽ⁱ⁾ -209,0 ⁽ⁱⁱ⁾ -194,1	⁽ⁱ⁾ -202,1 ⁽ⁱⁱ⁾ -187,2		
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	⁽ⁱ⁾ -208,9 ⁽ⁱⁱ⁾ -193,5	⁽ⁱ⁾ -202,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -187,0	⁽ⁱ⁾ -208,8 ⁽ⁱⁱ⁾ -193,5	⁽ⁱ⁾ -202,5 ⁽ⁱⁱ⁾ -187,1		
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	⁽ⁱ⁾ -208,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -192,8	⁽ⁱ⁾ -202,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -187,0	⁽ⁱ⁾ -208,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -192,8	⁽ⁱ⁾ -202,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -187,0		
Energie potentielle	Corrections core-valence					
	Atomisation		Isogyrique (iso3)		Atomisation	
	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	⁽ⁱ⁾ -188,8 ⁽ⁱⁱ⁾ -168,3	⁽ⁱ⁾ -189,0 ⁽ⁱⁱ⁾ -168,4	⁽ⁱ⁾ -213,7 ⁽ⁱⁱ⁾ -193,1	⁽ⁱ⁾ -213,7 ⁽ⁱⁱ⁾ -193,1	⁽ⁱ⁾ -189,0 ⁽ⁱⁱ⁾ -168,5	⁽ⁱ⁾ -213,6 ⁽ⁱⁱ⁾ -193,0
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	⁽ⁱ⁾ -209,1 ⁽ⁱⁱ⁾ -189,1	⁽ⁱ⁾ -209,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -189,2	⁽ⁱ⁾ -216,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -196,3	⁽ⁱ⁾ -216,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -196,3	⁽ⁱ⁾ -209,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -189,2	⁽ⁱ⁾ -216,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -196,1
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	⁽ⁱ⁾ -215,5 ⁽ⁱⁱ⁾ -195,2	⁽ⁱ⁾ -215,6 ⁽ⁱⁱ⁾ -195,4	⁽ⁱ⁾ -218,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,0	⁽ⁱ⁾ -218,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -197,9	⁽ⁱ⁾ -215,6 ⁽ⁱⁱ⁾ -195,4	⁽ⁱ⁾ -218,1 ⁽ⁱⁱ⁾ -197,8
CCSD(T)/CBS(Halkier/aTaQ)	⁽ⁱ⁾ -223,9 ⁽ⁱⁱ⁾ -204,2	⁽ⁱ⁾ -224,0 ⁽ⁱⁱ⁾ -204,3	⁽ⁱ⁾ -218,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,6	⁽ⁱ⁾ -218,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,6	⁽ⁱ⁾ -224,0 ⁽ⁱⁱ⁾ -204,3	⁽ⁱ⁾ -218,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,4
CCSD(T)/CBS(Halkier/aQa5)	⁽ⁱ⁾ -222,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -201,7	⁽ⁱ⁾ -222,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -201,8	⁽ⁱ⁾ -220,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -199,7	⁽ⁱ⁾ -220,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -199,7	⁽ⁱ⁾ -222,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -201,8	⁽ⁱ⁾ -220,1 ⁽ⁱⁱ⁾ -199,5
CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)	⁽ⁱ⁾ -219,2 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,8	⁽ⁱ⁾ -219,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,9	⁽ⁱ⁾ -219,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,9	⁽ⁱ⁾ -219,4 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,9	⁽ⁱ⁾ -219,3 ⁽ⁱⁱ⁾ -198,9	⁽ⁱ⁾ -219,6 ⁽ⁱⁱ⁾ -199,3

⁽ⁱ⁾ Conformère 1. ⁽ⁱⁱ⁾ Conformère 2.

Tableau III-17 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour les trois conformères de type doublet CsB_2O

Niveaux de théorie	Géométrie			
	B3LYP/cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
Energie potentielle	Atomisation		Isogyrique (iso4)	
B3LYP/aug-cc-pVTZ	(i) 143,5 (ii) 156,2 (iii) 171,9	(i) 136,0 (ii) 148,7 (iii) 164,3	(i) 143,5 (ii) 156,3 (iii) 172,0	(i) 135,8 (ii) 148,6 (iii) 164,3
B3LYP/aug-cc-pVQZ	(i) 138,1 (ii) 151,2 (iii) 167,0	(i) 136,6 (ii) 149,7 (iii) 165,5	(i) 138,1 (ii) 151,3 (iii) 167,1	(i) 136,4 (ii) 149,7 (iii) 165,4
B3LYP/aug-cc-pV5Z	(i) 136,9 (ii) 150,0 (iii) 165,7	(i) 136,4 (ii) 149,5 (iii) 165,2	(i) 136,9 (ii) 150,1 (iii) 165,8	(i) 136,3 (ii) 149,5 (iii) 165,2
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	(i) 134,1 (ii) 147,6 (iii) 163,5	(i) 137,0 (ii) 150,5 (iii) 166,4	(i) 134,1 (ii) 147,7 (iii) 163,5	(i) 136,9 (ii) 150,5 (iii) 166,3
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	(i) 135,8 (ii) 148,8 (iii) 164,4	(i) 136,3 (ii) 149,3 (iii) 165,0	(i) 135,8 (ii) 148,9 (iii) 164,5	(i) 136,2 (ii) 149,3 (iii) 164,9
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	(i) 136,3 (ii) 149,4 (iii) 165,0	(i) 136,4 (ii) 149,4 (iii) 165,1	(i) 136,3 (ii) 149,4 (iii) 165,1	(i) 136,2 (ii) 149,4 (iii) 165,0

Energie potentielle	Corrections core-valence			
	Atomisation		Isogyrique (iso4)	
	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	(i) 177,6 (ii) 183,0 (iii) 196,9	(i) 177,4 (ii) 182,8 (iii) 196,7	(i) 144,0 (ii) 149,4 (iii) 163,4	(i) 144,1 (ii) 149,5 (iii) 163,4
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	(i) 152,6 (ii) 158,7 (iii) 173,0	(i) 152,5 (ii) 158,5 (iii) 172,8	(i) 142,9 (ii) 149,0 (iii) 163,3	(i) 143,0 (ii) 149,1 (iii) 163,4
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	(i) 145,5 (ii) 151,2 (iii) 165,2	(i) 145,4 (ii) 151,0 (iii) 165,0	(i) 141,9 (ii) 147,6 (iii) 161,6	(i) 142,0 (ii) 147,7 (iii) 161,7
CCSD(T)/CBS(Halkier/aTaQ)	(i) 134,4 (ii) 141,0 (iii) 155,6	(i) 134,2 (ii) 140,9 (iii) 155,4	(i) 142,1 (ii) 148,7 (iii) 163,3	(i) 142,2 (ii) 148,8 (iii) 163,3
CCSD(T)/CBS(Halkier/aQa5)	(i) 138,1 (ii) 143,3 (iii) 157,1	(i) 137,9 (ii) 143,2 (iii) 156,8	(i) 140,8 (ii) 146,0 (iii) 159,8	(i) 140,9 (ii) 146,2 (iii) 159,8
CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)	(i) 141,4 (ii) 146,9 (iii) 160,7	(i) 141,2 (ii) 146,7 (iii) 160,5	(i) 141,3 (ii) 146,7 (iii) 160,6	(i) 141,4 (ii) 146,8 (iii) 160,6

(i) Conformère 1. (ii) Conformère 2. (iii) Conformère 3.

Tableau III-18 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour le conformère de type doublet CsB_2O_2

Niveaux de théorie	Géométrie			
	B3LYP/cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
Energie potentielle	Atomisation	Isogyrique (iso5)	Atomisation	Isogyrique (iso5)
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-448,1	-459,9	-448,0	-460,0
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-456,4	-459,7	-456,4	-459,8
B3LYP/aug-cc-pV5Z	-458,7	-459,8	-458,6	-459,9
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	-462,6	-459,5	-462,5	-459,6
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	-461,0	-459,9	-460,9	-460,0
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	-459,9	-459,9	-459,9	-460,0

Tableau III-19 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour le conformère de type doublet CsB_2O_4

Niveaux de théorie	Géométrie			
	B3LYP/cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
Energie potentielle	Atomisation	Isogyrique (iso6)	Atomisation	Isogyrique (iso6)
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1155,8	-1175,1	-1155,7	-1175,2
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-1166,9	-1172,8	-1166,8	-1172,9
B3LYP/aug-cc-pV5Z	-1170,8	-1172,9	-1170,6	-1173,0
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	-1174,9	-1171,2	-1174,8	-1171,3
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	-1174,9	-1172,9	-1174,7	-1173,0
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	-1173,0	-1172,9	-1172,9	-1173,0

Tableau III-20 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour les trois dimères singulets de type $Cs_2B_2O_2$

Niveaux de théorie	Géométrie			
	B3LYP/cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
Energie potentielle	Atomisation	Isogyrique (iso7)	Atomisation	Isogyrique (iso7)
B3LYP/aug-cc-pVTZ	⁽ⁱ⁾ -537,1	⁽ⁱ⁾ -537,4	⁽ⁱ⁾ -537,0	⁽ⁱ⁾ -537,5
	⁽ⁱⁱ⁾ -543,3	⁽ⁱⁱ⁾ -543,6	⁽ⁱⁱ⁾ -543,3	⁽ⁱⁱ⁾ -543,8
	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -544,1	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -544,5	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -544,0	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -544,6
B3LYP/aug-cc-pVQZ	⁽ⁱ⁾ -545,7	⁽ⁱ⁾ -537,8	⁽ⁱ⁾ -545,6	⁽ⁱ⁾ -537,9
	⁽ⁱⁱ⁾ -552,2	⁽ⁱⁱ⁾ -544,2	⁽ⁱⁱ⁾ -552,2	⁽ⁱⁱ⁾ -544,4
	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -553,0	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,0	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -552,9	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,1
B3LYP/aug-cc-pV5Z	⁽ⁱ⁾ -548,5	⁽ⁱ⁾ -538,1	⁽ⁱ⁾ -548,4	⁽ⁱ⁾ -538,3
	⁽ⁱⁱ⁾ -554,9	⁽ⁱⁱ⁾ -544,5	⁽ⁱⁱ⁾ -554,9	⁽ⁱⁱ⁾ -544,7
	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -555,8	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,4	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -555,7	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,5
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	⁽ⁱ⁾ -544,2	⁽ⁱ⁾ -530,2	⁽ⁱ⁾ -544,1	⁽ⁱ⁾ -530,3
	⁽ⁱⁱ⁾ -550,5	⁽ⁱⁱ⁾ -536,4	⁽ⁱⁱ⁾ -550,5	⁽ⁱⁱ⁾ -536,6
	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -551,5	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -537,4	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -551,4	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -537,5
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	⁽ⁱ⁾ -551,5	⁽ⁱ⁾ -538,5	⁽ⁱ⁾ -551,4	⁽ⁱ⁾ -538,6
	⁽ⁱⁱ⁾ -557,7	⁽ⁱⁱ⁾ -544,8	⁽ⁱⁱ⁾ -557,7	⁽ⁱⁱ⁾ -545,0
	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -558,8	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,8	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -558,7	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,9
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	⁽ⁱ⁾ -550,2	⁽ⁱ⁾ -538,4	⁽ⁱ⁾ -550,1	⁽ⁱ⁾ -538,5
	⁽ⁱⁱ⁾ -556,5	⁽ⁱⁱ⁾ -544,7	⁽ⁱⁱ⁾ -556,4	⁽ⁱⁱ⁾ -544,8
	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -557,4	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,6	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -557,3	⁽ⁱⁱⁱ⁾ -545,7

⁽ⁱ⁾ Dimère 1. ⁽ⁱⁱ⁾ Dimère 2.

Influence du niveau de théorie utilisé pour l'optimisation de géométrie

Pour chaque espèce du type $Cs_xB_yO_z$, les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ sont cohérentes entre elles quand on utilise le même niveau de théorie pour le calcul de l'énergie potentielle avec deux niveaux de théorie différents pour l'optimisation des paramètres géométriques. A titre d'exemple dans le Tableau III-14, les valeurs calculées de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ ($CsBO_2$, conf. 1) aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pV5Z//B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pV5Z//B3LYP/aug-cc-pVTZ sont respectivement de $-679,5$ et $-680,4$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en utilisant la réaction isogyrique (iso1). Les différences entre les valeurs calculées des énergies potentielles pour un même niveau de théorie sont toutes inférieures à $1,3$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ces résultats montrent donc que les valeurs des enthalpies standard de formation à 298 K ne dépendent pas du niveau de théorie utilisé pour l'optimisation de géométrie avec la méthode B3LYP et les bases d'orbitales atomiques cc-pVTZ et aug-cc-pVTZ.

Influence de la taille de la base d'orbitales atomiques

La taille de la base d'orbitales atomiques dans le calcul d'énergie potentielle a une influence importante sur les valeurs calculées de $\Delta_f H^\circ_{298K}$. Cette tendance est plus marquée pour la méthode CCSD(T) que pour la méthode B3LYP.

Réactions d'atomisation

Le fait d'augmenter la taille de la base d'orbitales atomiques de aug-cc-pVTZ à aug-cc-pVQZ change les valeurs calculées :

- pour les deux conformères de $CsBO_2$ d'environ 5 et 35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec les méthodes B3LYP et CCSD(T),
- pour les deux dimères de $Cs_2B_2O_4$ d'environ 13 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la méthode B3LYP,
- pour les deux conformères de $CsBO$ d'environ 4 et 21 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec les méthodes B3LYP et CCSD(T),
- pour les trois conformères de CsB_2O d'environ 5 et 25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec les méthodes B3LYP et CCSD(T),
- pour CsB_2O_2 , CsB_2O_4 et les trois dimères de Cs_2BO_2 d'environ 8, 11 et 8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la méthode B3LYP.

Des tendances moins marquées sont observées lorsque l'on passe de aug-cc-pVQZ à aug-cc-pV5Z, à savoir une diminution de la valeur de $\Delta_f H^\circ_{298K}$:

- pour les deux conformères de $CsBO_2$ d'environ 2 et 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec les méthodes B3LYP et CCSD(T),
- pour les deux dimères de $Cs_2B_2O_4$ de moins de 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la méthode B3LYP,
- pour les deux conformères de $CsBO$ d'environ 2 et 6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec les méthodes B3LYP et CCSD(T),
- pour les trois conformères de CsB_2O d'environ 1 et 7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec les méthodes B3LYP et CCSD(T),
- pour CsB_2O_2 , CsB_2O_4 et les trois dimères de Cs_2BO_2 d'environ 2, 4 et 3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la méthode B3LYP.

Réactions isogyriques

Pour toutes les espèces du type $Cs_xB_yO_z$, on peut observer lors de l'augmentation de la taille de la base d'orbitales atomiques de aug-cc-pVTZ à aug-cc-pVQZ une très faible variation inférieure à 3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ avec les méthodes B3LYP et CCSD(T). Des tendances similaires sont observées lorsque l'on passe du niveau de théorie CCSD(T)/aug-cc-pVQZ à CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. On peut remarquer que les valeurs ne varient quasiment pas avec la méthode B3LYP et les bases d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ et aug-cc-pV5Z. A titre d'exemple, pour le dimère 1 de $Cs_2B_2O_4$, on note une diminution de 0,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre les niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVQZ et B3LYP/aug-cc-pV5Z.

Influence de la méthode d'extrapolation de la base d'orbitales atomiques (CBS)

A partir des énergies potentielles calculées aux niveaux de théorie CCSD(T)/aug-cc-pVnZ et B3LYP/aug-cc-pVnZ ($n = T, Q, 5$), trois méthodologies CBS (Halkier/aTaQ, Halkier/aQa5, et Peterson/aTaQa5) ont été utilisées dans ce travail. Si l'énergie potentielle d'une espèce est en effet sensible au choix de la formule d'extrapolation, les différences d'énergie potentielle ne le sont pas.

Comme le montrent par exemple les Tableaux III-14 et III-15 pour les espèces du type $CsBO_2$ et $Cs_2B_2O_4$, les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ obtenues par CBS(Halkier/aTaQ) et CBS(Halkier/aQa5), sont très proches de celles estimées par la formule de Peterson notée CBS(Peterson/aTaQa5) que ce soit en utilisant une réaction d'atomisation avec une méthode B3LYP ou une réaction isogyrique avec les méthodes B3LYP et CCSD(T).

On peut noter toutefois que, pour une réaction d'atomisation, les écarts entre les valeurs calculées de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ avec CBS(Halkier/aTaQ) et CBS(Halkier/aQa5) sont d'environ 9 et 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec CBS(Peterson/aTaQa5). Ceci est dû aux fortes modifications des valeurs des valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ en fonction de la taille de la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVnZ ($n = T, Q, 5$) dans le calcul CCSD(T).

Compte-tenu de ces résultats, nous retenons pour estimer la valeur de l'enthalpie standard de formation à 298 K :

1. la réaction isogyrique,
2. la méthode CBS et le formalisme de Peterson qui se base sur une extrapolation à 3 points avec les énergies potentielles calculées avec les bases d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ et aug-cc-pV5Z,

Pour chaque méthode (B3LYP et CCSD(T)), la valeur finale de l'enthalpie standard de formation à 298 K correspond à la moyenne arithmétique des valeurs obtenues avec les deux géométries B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Comparaison avec les données de la littérature

Le Tableau III-21 rassemble l'ensemble des données de la littérature concernant les enthalpies standard de formation à 298 K des espèces du type $CsBO_2$ et $Cs_2B_2O_4$ ainsi que nos valeurs calculées avec les méthodes B3LYP et CCSD(T). Pour $Cs_2B_2O_4$, seule l'enthalpie standard de formation à 0 K a été estimée par Asano et collaborateurs [20, 21], nous avons donc ajouté pour comparaison nos valeurs calculées à cette même température. L'ensemble des valeurs reportées dans la littérature ont été dérivées d'études expérimentales basées sur la vaporisation des métaborates par spectrométrie de masse à haute température.

Tableau III-21 : Enthalpies standard de formation à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ des espèces du type $CsBO_2$ et $Cs_2B_2O_4$.

Espèce (singulet)	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
	Littérature	Ce travail
$CsBO_2$	$-690,1 \pm 20,3$ [20]	⁽ⁱ⁾ $-680,1$ [B3LYP]
	$-686,9 \pm 25,0$ [22]	$-691,1$ [CCSD(T)]
	$-696,8 \pm 5,0$ [23]	⁽ⁱⁱ⁾ $-679,7$ [B3LYP] $-694,6$ [CCSD(T)]
$Cs_2B_2O_4$	$-1577,8 \pm 41,1$ (0 K) [20, 21]	⁽ⁱⁱⁱ⁾ $-1546,9$ (298K) [B3LYP]
	$-1584,0 \pm 41,6$ (0 K) [24]	$-1560,2$ (0 K) [B3LYP]
		^(iv) $-1488,3$ (298K) [B3LYP] $-1502,7$ (0 K) [B3LYP]

⁽ⁱ⁾ Conformère 1. ⁽ⁱⁱ⁾ Conformère 2. ⁽ⁱⁱⁱ⁾ Dimère 1. ^(iv) Dimère 2.

Les valeurs calculées de $\Delta_f H^\circ_{298K}$, quelle que soit la méthode (B3LYP ou CCSD(T)), sont en bon accord avec celles tirées de la littérature si on prend en compte les incertitudes associées.

Pour toutes les autres espèces étudiées ($CsBO$, CsB_2O , CsB_2O_2 , CsB_2O_4 et $Cs_2B_2O_2$), il n'y a à notre connaissance aucune valeur de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ publiée dans la littérature. Le Tableau III-22 regroupe l'ensemble des valeurs calculées de l'enthalpie standard de formation à 298 K pour ces espèces pour les deux méthodes utilisées (B3LYP et CCSD(T)). Les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ reportées dans le Tableau III-22 montrent que 7 espèces ont une valeur négative et les réactions de leurs formations sont donc exothermiques. Pour les 3 espèces de la famille de CsB_2O , les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ sont positives donnant ainsi un caractère endothermique à leurs réactions de formation.

Tableau III-22 : Enthalpies standard de formation à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ des espèces du type $CsBO$, CsB_2O , CsB_2O_2 , CsB_2O_4 et $Cs_2B_2O_2$

Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ – Ce travail	
	B3LYP	CCSD(T)
$CsBO$ (singulet)	$-202,3$	$-219,5$
$CsOB$ (singulet)	$-187,0$	$-199,0$
CsB_2O (doublet)	Conformère 1	$136,3$
	Conformère 2	$149,4$
	Conformère 3	$165,0$
CsB_2O_2 (doublet)	$-459,9$	
CsB_2O_4 (doublet)	$-1172,9$	
$Cs_2B_2O_2$ (singulet)	Conformère 1	$-545,7$
	Conformère 2	$-544,7$
	Conformère 3	$-538,4$

IV. Entropies molaires standard à 298 K et capacités calorifiques à pression constante

A partir des propriétés moléculaires calculées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ, les entropies molaires standard à 298 K (S°_{298K}) ainsi que les capacités calorifiques à pression constante ($C_p(T)$, $300 \leq T$ (K) ≤ 1500) ont été calculées en utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique avec le programme Thermo.pl [25]. Leurs valeurs sont données dans les Tableaux III-23 et III-24 pour d'une part les espèces du type $CsBO_2$ et CsB_2O_4 et d'autre part les espèces de type $CsBO$, CsB_2O , CsB_2O_2 , CsB_2O_4 et $Cs_2B_2O_2$. A notre connaissance, il n'y a pas de valeurs de S°_{298K} et $C_p(T)$ disponibles dans la littérature. L'examen du Tableau III-23 montre que le niveau de théorie utilisé a peu d'influence sur les valeurs calculées de l'entropie molaire standard et des capacités calorifiques. Dans le cas des valeurs de S°_{298K} , l'écart entre les valeurs estimées au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ pour le dimère 1 de $Cs_2B_2O_4$ est de 6,88 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ (soit 1,4% environ). Ceci peut être attribué aux petites différences observées entre les valeurs calculées des fréquences vibrationnelles des premiers modes normaux de vibration. Les écarts entre les valeurs calculées de $C_p(T)$ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ sont aussi très faibles.

Tableau III-23 : Entropies molaires standard à 298 K (S°_{298K}) et capacités calorifiques à pression constante ($C_p(T)$) calculées en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ à partir des paramètres moléculaires des espèces du type $CsBO_2$ et $Cs_2B_2O_4$

Espèces	S°_{298K}	$C_{p,300K}$	$C_{p,400K}$	$C_{p,500K}$	$C_{p,600K}$	$C_{p,800K}$	$C_{p,1000K}$	$C_{p,1500K}$
$CsBO_2$	⁽ⁱ⁾ 317,63	⁽ⁱ⁾ 64,26	⁽ⁱ⁾ 68,81	⁽ⁱ⁾ 72,24	⁽ⁱ⁾ 74,90	⁽ⁱ⁾ 78,68	⁽ⁱ⁾ 81,09	⁽ⁱ⁾ 84,15
Conformère	⁽ⁱⁱ⁾ 320,50	⁽ⁱⁱ⁾ 64,20	⁽ⁱⁱ⁾ 68,76	⁽ⁱⁱ⁾ 72,20	⁽ⁱⁱ⁾ 74,88	⁽ⁱⁱ⁾ 78,68	⁽ⁱⁱ⁾ 81,10	⁽ⁱⁱ⁾ 84,15
$CsBO_2$	⁽ⁱ⁾ 310,23	⁽ⁱ⁾ 59,59	⁽ⁱ⁾ 64,24	⁽ⁱ⁾ 67,80	⁽ⁱ⁾ 70,57	⁽ⁱ⁾ 74,48	⁽ⁱ⁾ 76,93	⁽ⁱ⁾ 80,01
Conformère	⁽ⁱⁱ⁾ 310,91	⁽ⁱⁱ⁾ 59,55	⁽ⁱⁱ⁾ 64,20	⁽ⁱⁱ⁾ 67,76	⁽ⁱⁱ⁾ 70,54	⁽ⁱⁱ⁾ 74,45	⁽ⁱⁱ⁾ 76,91	⁽ⁱⁱ⁾ 80,00
$Cs_2B_2O_4$	⁽ⁱ⁾ 499,52	⁽ⁱ⁾ 136,31	⁽ⁱ⁾ 145,69	⁽ⁱ⁾ 152,68	⁽ⁱ⁾ 158,09	⁽ⁱ⁾ 165,71	⁽ⁱ⁾ 170,54	⁽ⁱ⁾ 176,64
Dimère 1	⁽ⁱⁱ⁾ 506,40	⁽ⁱⁱ⁾ 136,19	⁽ⁱⁱ⁾ 145,58	⁽ⁱⁱ⁾ 152,59	⁽ⁱⁱ⁾ 158,01	⁽ⁱⁱ⁾ 165,65	⁽ⁱⁱ⁾ 170,50	⁽ⁱⁱ⁾ 176,62
$Cs_2B_2O_4$	⁽ⁱ⁾ 468,03	⁽ⁱ⁾ 135,52	⁽ⁱ⁾ 145,15	⁽ⁱ⁾ 152,31	⁽ⁱ⁾ 157,83	⁽ⁱ⁾ 165,58	⁽ⁱ⁾ 170,47	⁽ⁱ⁾ 176,62
Dimère 2	⁽ⁱⁱ⁾ 468,58	⁽ⁱⁱ⁾ 135,41	⁽ⁱⁱ⁾ 145,05	⁽ⁱⁱ⁾ 152,21	⁽ⁱⁱ⁾ 157,75	⁽ⁱⁱ⁾ 165,51	⁽ⁱⁱ⁾ 170,42	⁽ⁱⁱ⁾ 176,60

⁽ⁱ⁾ Géométrie optimisée au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ. ⁽ⁱⁱ⁾ Géométrie optimisée au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Tableau III-24 : Entropies molaires standard à 298 K (S°_{298K}) et capacités calorifiques à pression constante ($C_p(T)$) calculées en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ à partir des paramètres moléculaires des espèces de type $CsBO$, CsB_2O , CsB_2O_2 , CsB_2O_4 et $Cs_2B_2O_2$.

Espèces	S°_{298K}	$C_{p,300K}$	$C_{p,400K}$	$C_{p,500K}$	$C_{p,600K}$	$C_{p,800K}$	$C_{p,1000K}$	$C_{p,1500K}$	$C_{p,1600K}$
$CsBO$	⁽ⁱ⁾ 295,21	⁽ⁱ⁾ 49,13	⁽ⁱ⁾ 50,15	⁽ⁱ⁾ 51,25	⁽ⁱ⁾ 52,30	⁽ⁱ⁾ 54,01	⁽ⁱ⁾ 55,16	⁽ⁱ⁾ 56,66	⁽ⁱ⁾ 56,83
Conformère 1	⁽ⁱⁱ⁾ 295,02	⁽ⁱⁱ⁾ 49,13	⁽ⁱⁱ⁾ 50,14	⁽ⁱⁱ⁾ 51,23	⁽ⁱⁱ⁾ 52,28	⁽ⁱⁱ⁾ 53,99	⁽ⁱⁱ⁾ 55,15	⁽ⁱⁱ⁾ 56,65	⁽ⁱⁱ⁾ 56,82
$CsBO$	⁽ⁱ⁾ 286,71	⁽ⁱ⁾ 53,28	⁽ⁱ⁾ 54,11	⁽ⁱ⁾ 55,04	⁽ⁱ⁾ 56,00	⁽ⁱ⁾ 57,69	⁽ⁱ⁾ 58,91	⁽ⁱ⁾ 60,57	⁽ⁱ⁾ 60,76
Conformère 2	⁽ⁱⁱ⁾ 287,79	⁽ⁱⁱ⁾ 53,33	⁽ⁱⁱ⁾ 54,14	⁽ⁱⁱ⁾ 55,06	⁽ⁱⁱ⁾ 56,01	⁽ⁱⁱ⁾ 57,69	⁽ⁱⁱ⁾ 58,91	⁽ⁱⁱ⁾ 60,57	⁽ⁱⁱ⁾ 60,76
CsB_2O	⁽ⁱ⁾ 319,75	⁽ⁱ⁾ 69,83	⁽ⁱ⁾ 73,47	⁽ⁱ⁾ 76,04	⁽ⁱ⁾ 78,03	⁽ⁱ⁾ 80,85	⁽ⁱ⁾ 82,66	⁽ⁱ⁾ 84,95	⁽ⁱ⁾ 85,21
Conformère 1	⁽ⁱⁱ⁾ 320,31	⁽ⁱⁱ⁾ 69,91	⁽ⁱⁱ⁾ 73,51	⁽ⁱⁱ⁾ 76,07	⁽ⁱⁱ⁾ 78,05	⁽ⁱⁱ⁾ 80,86	⁽ⁱⁱ⁾ 82,66	⁽ⁱⁱ⁾ 84,95	⁽ⁱⁱ⁾ 85,21
CsB_2O	⁽ⁱ⁾ 329,23	⁽ⁱ⁾ 67,18	⁽ⁱ⁾ 70,58	⁽ⁱ⁾ 73,02	⁽ⁱ⁾ 74,89	⁽ⁱ⁾ 77,50	⁽ⁱ⁾ 79,13	⁽ⁱ⁾ 81,14	⁽ⁱ⁾ 81,36
Conformère 2	⁽ⁱⁱ⁾ 329,19	⁽ⁱⁱ⁾ 67,14	⁽ⁱⁱ⁾ 70,55	⁽ⁱⁱ⁾ 72,98	⁽ⁱⁱ⁾ 74,86	⁽ⁱⁱ⁾ 77,48	⁽ⁱⁱ⁾ 79,11	⁽ⁱⁱ⁾ 81,13	⁽ⁱⁱ⁾ 81,36
CsB_2O	⁽ⁱ⁾ 325,03	⁽ⁱ⁾ 65,51	⁽ⁱ⁾ 69,91	⁽ⁱ⁾ 73,12	⁽ⁱ⁾ 75,41	⁽ⁱ⁾ 78,26	⁽ⁱ⁾ 79,83	⁽ⁱ⁾ 81,58	⁽ⁱ⁾ 81,76
Conformère 3	⁽ⁱⁱ⁾ 324,94	⁽ⁱⁱ⁾ 65,43	⁽ⁱⁱ⁾ 69,84	⁽ⁱⁱ⁾ 73,05	⁽ⁱⁱ⁾ 75,36	⁽ⁱⁱ⁾ 78,22	⁽ⁱⁱ⁾ 79,81	⁽ⁱⁱ⁾ 81,57	⁽ⁱⁱ⁾ 81,75
CsB_2O_2	⁽ⁱ⁾ 354,82	⁽ⁱ⁾ 82,08	⁽ⁱ⁾ 86,91	⁽ⁱ⁾ 90,53	⁽ⁱ⁾ 93,49	⁽ⁱ⁾ 97,86	⁽ⁱ⁾ 100,72	⁽ⁱ⁾ 104,36	⁽ⁱ⁾ 104,76
Conformère 1	⁽ⁱⁱ⁾ 355,09	⁽ⁱⁱ⁾ 82,13	⁽ⁱⁱ⁾ 86,92	⁽ⁱⁱ⁾ 90,53	⁽ⁱⁱ⁾ 93,47	⁽ⁱⁱ⁾ 97,84	⁽ⁱⁱ⁾ 100,70	⁽ⁱⁱ⁾ 104,34	⁽ⁱⁱ⁾ 104,75
CsB_2O_4	⁽ⁱ⁾ 382,50	⁽ⁱ⁾ 101,79	⁽ⁱ⁾ 115,59	⁽ⁱ⁾ 125,55	⁽ⁱ⁾ 132,72	⁽ⁱ⁾ 141,77	⁽ⁱ⁾ 146,87	⁽ⁱ⁾ 152,66	⁽ⁱ⁾ 153,27
Conformère 1	⁽ⁱⁱ⁾ 382,31	⁽ⁱⁱ⁾ 101,67	⁽ⁱⁱ⁾ 115,48	⁽ⁱⁱ⁾ 125,46	⁽ⁱⁱ⁾ 132,64	⁽ⁱⁱ⁾ 141,72	⁽ⁱⁱ⁾ 146,83	⁽ⁱⁱ⁾ 152,64	⁽ⁱⁱ⁾ 153,26
$Cs_2B_2O_2$	⁽ⁱ⁾ 478,21	⁽ⁱ⁾ 114,52	⁽ⁱ⁾ 116,69	⁽ⁱ⁾ 118,91	⁽ⁱ⁾ 121,03	⁽ⁱ⁾ 124,48	⁽ⁱ⁾ 126,83	⁽ⁱ⁾ 129,88	⁽ⁱ⁾ 130,22
Dimère 1	⁽ⁱⁱ⁾ 477,15	⁽ⁱⁱ⁾ 114,50	⁽ⁱⁱ⁾ 116,66	⁽ⁱⁱ⁾ 118,87	⁽ⁱⁱ⁾ 120,99	⁽ⁱⁱ⁾ 124,43	⁽ⁱⁱ⁾ 126,79	⁽ⁱⁱ⁾ 129,86	⁽ⁱⁱ⁾ 130,20
$Cs_2B_2O_2$	⁽ⁱ⁾ 454,53	⁽ⁱ⁾ 114,04	⁽ⁱ⁾ 116,29	⁽ⁱ⁾ 118,51	⁽ⁱ⁾ 120,65	⁽ⁱ⁾ 124,14	⁽ⁱ⁾ 126,56	⁽ⁱ⁾ 129,72	⁽ⁱ⁾ 130,08
Dimère 2	⁽ⁱⁱ⁾ 455,15	⁽ⁱⁱ⁾ 114,06	⁽ⁱⁱ⁾ 116,28	⁽ⁱⁱ⁾ 118,49	⁽ⁱⁱ⁾ 120,61	⁽ⁱⁱ⁾ 124,11	⁽ⁱⁱ⁾ 126,53	⁽ⁱⁱ⁾ 129,70	⁽ⁱⁱ⁾ 130,06
$Cs_2B_2O_2$	⁽ⁱ⁾ 451,52	⁽ⁱ⁾ 113,98	⁽ⁱ⁾ 116,26	⁽ⁱ⁾ 118,51	⁽ⁱ⁾ 120,65	⁽ⁱ⁾ 124,15	⁽ⁱ⁾ 126,57	⁽ⁱ⁾ 129,73	⁽ⁱ⁾ 130,09
Dimère 3	⁽ⁱⁱ⁾ 451,56	⁽ⁱⁱ⁾ 113,99	⁽ⁱⁱ⁾ 116,25	⁽ⁱⁱ⁾ 118,48	⁽ⁱⁱ⁾ 120,61	⁽ⁱⁱ⁾ 124,11	⁽ⁱⁱ⁾ 126,53	⁽ⁱⁱ⁾ 129,71	⁽ⁱⁱ⁾ 130,07

⁽ⁱ⁾ Géométrie optimisée au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ. ⁽ⁱⁱ⁾ Géométrie optimisée au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.

V- Stabilité de ces composés en conditions AG dans le CP

Après avoir déterminé les données thermochimiques des borates de césium, il est intéressant, dans les conditions représentatives d'un AG, de calculer quelles sont les compositions à l'équilibre, pour différentes températures.

Les conditions de simulation sont les suivantes :

- 3 températures d'étude : 1500, 1000 et 500 K,
- 1 pression fixe de 5 bar,
- une composition du gaz porteur en vapeur d'eau,
- des concentrations en bore et césium de respectivement $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à un ratio molaire B/Cs de 20.

Toutes les espèces figurant dans les Tableaux III-23 et III-24 ont été incorporées à notre simulation. La Figure III-11 (a, b et c) correspond à la simulation réalisée à 1500 K. Sur la Figure III-11 (a), on peut observer que les espèces ancre (notée $BCsO_{22}$) et linéaire (notée $BCsO_{21}$) de $CsBO_2$ sont uniquement formées, les dimères de $CsBO_2$ sont en quantité négligeable (Figure III-11 (b)). En Figure III-11 (c), on peut voir que les deux principales espèces stables du césium sont $CsBO_2$ et $CsOH$.

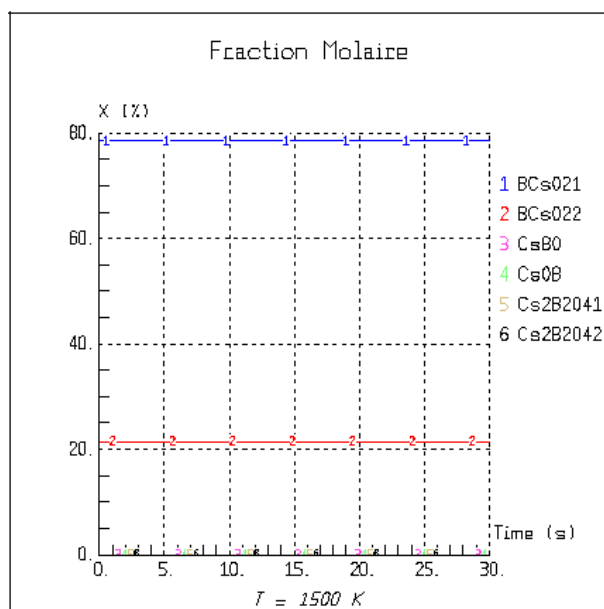


Figure III-11 (a) : Pourcentage molaire des borates présents à 1500 K

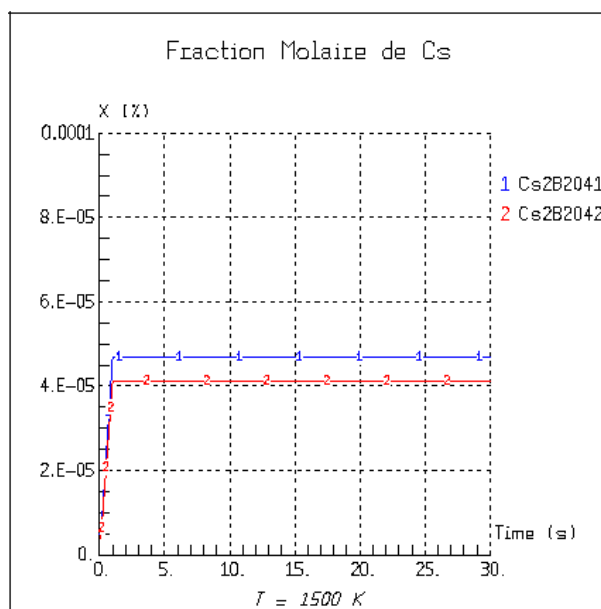


Figure III-11 (b) : Pourcentage molaire des dimères de $CsBO_2$ présents à 1500 K

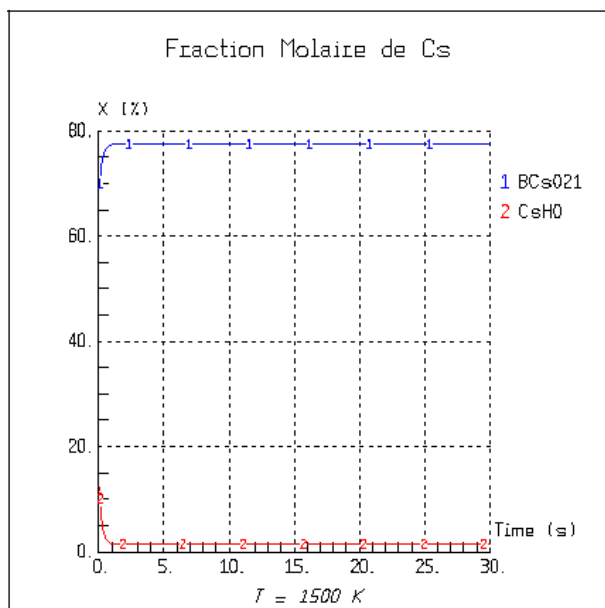


Figure III-11 (c) : Pourcentage molaire des espèces du césium présentes à 1500 K

La Figure III-12 correspond à la simulation réalisée à 1000 K. Les résultats obtenus sont assez similaires à ceux obtenus à 1500 K.

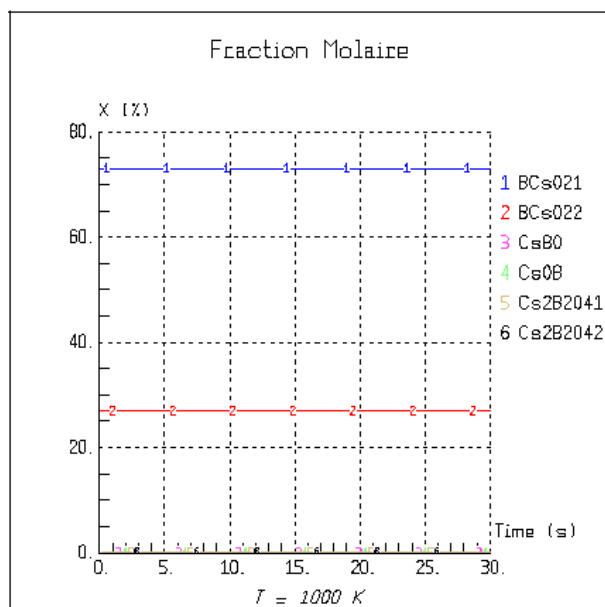


Figure III-12 (a) : Pourcentage molaire des borates présents à 1000 K

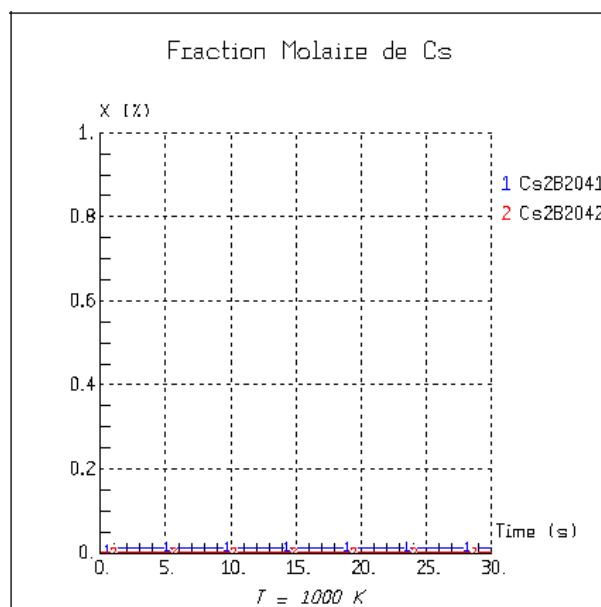


Figure III-12 (b) : Pourcentage molaire des dimères de $CsBO_2$ présents à 1000 K

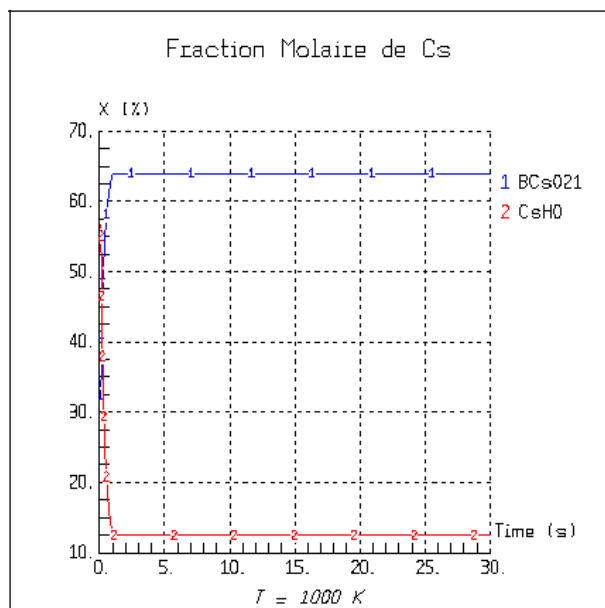


Figure III-12 (c) : Pourcentage molaire des espèces du césium présentes à 1000 K

La Figure III-13 correspond à la simulation réalisée à 500 K. A plus basse température, le dimère de $CsBO_2$ est présent en quantité non négligeable. L'hydroxyde de césium devient plus stable que le métaborate de césium, voir Figure III-13 (c). Le conformère ancre de $CsBO_2$ ($BCsO_{22}$) augmente en proportion lorsque la température diminue.

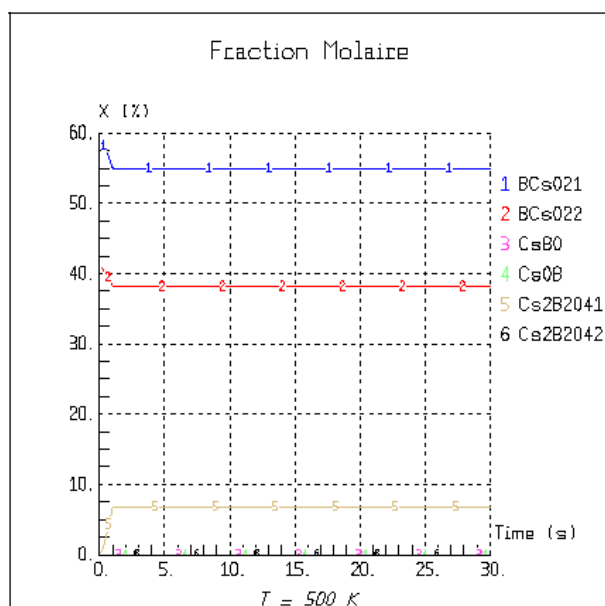


Figure III-13 (a) : Pourcentage molaire des borates présents à 500 K

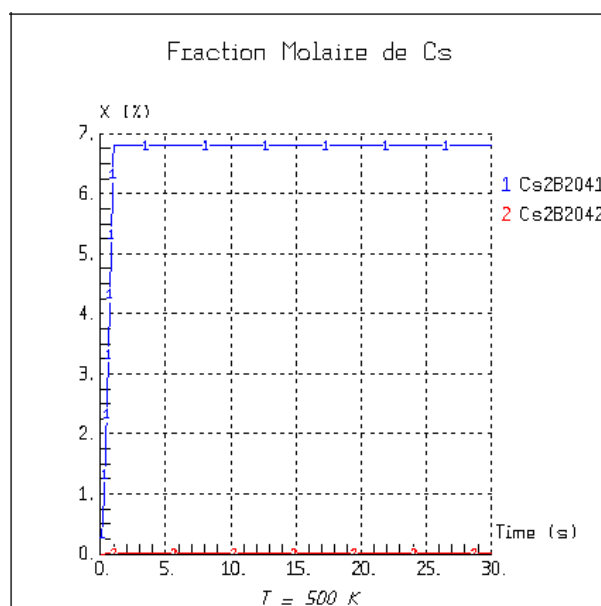


Figure III-13 (b) : Pourcentage molaire des dimères de $CsBO_2$ présents à 500 K

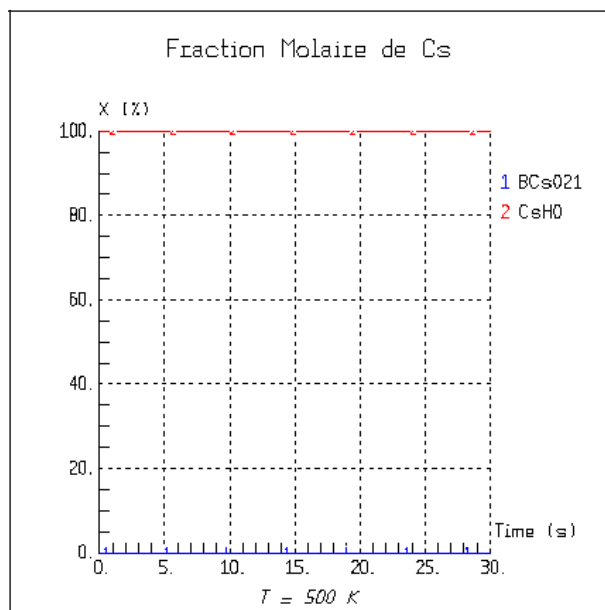


Figure III-13c : Pourcentage molaire des césium présents à 500 K.

On peut en conclure que dans les conditions d'un AG, les seuls borates de césium susceptibles d'être présents dans le CP sont les formes $CsBO_2$. Dans la mesure où les données thermodynamiques du conformère 1 (structure linéaire) et du conformère 2 (structure ancre) sont proches, on peut les confondre et modéliser un composé unique de $CsBO_2$ dans la base de données thermodynamiques MDB d'ASTEC.

VI- Conclusions

Ce travail de recherche a permis d'identifier toutes les formes possibles des borates de césium et de déterminer les données thermochimiques de ces composés. Ces travaux ont permis de combler les lacunes de la littérature au sujet des borates et aussi de réconcilier les quelques données expérimentales disponibles avec les résultats issus de nos calculs. Les borates de césium sont très stables pour des températures élevées, supérieures à 700-800 K.

Ces travaux permettent de conforter que la prise en compte unique de $CsBO_2$ dans le logiciel ASTEC est bien justifiée.

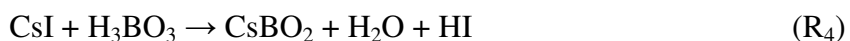
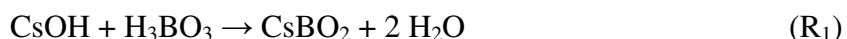
VII- Références

- [1] S.A. Komarov, Y.S. Ezhov, Zh. Strukt. Khim 16, No 5 (1975) 899.
- [2] V.A. Kulikov, V.V. Ugarov, N.G. Rambidi, Zh. Strukt. Khim, 23, No. 1, (1982) 182.
- [3] Y.S. Ezhov, S.A. Komarov, Zh. Strukt. Khim 23, No. 1 (2000) 182.
- [4] A. Büchler, E.P. Marram, J. Chem. Phys., 39 (1963) 292.
- [5] K.S. Seshadri, L.A. Nimon, D. White, J. Mol. Spectrosc., 30 (1969) 128.
- [6] A.M. Shapovalov, V.F. Shevel'kov, A.A. Mal'tsev, Zh. Strukt. Khim., 14 (1973) 560.
- [7] R. Teghil, B. Janis, L. Bencivenni, Inorg. Chim. Acta, 88 (1984) 115.
- [8] R.J.M. Konings, A.S. Booij, E.H.P. Cordfunke, J. Mol. Spectrosc., 145 (1991) 451.
- [9] R.D. Johnson III, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, 2013. <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [10] A. Karton, J.M.L. Martin, J. Phys. Chem. A, 111 (2007) 5936.
- [11] M.W. Chase, J. Phys. Chem. Ref. Data, (1998).
- [12] E. Storms, B. Mueller, J. Phys. Chem., 81 (1977) 318.
- [13] B. Ruscic, C.A. Mayhew, J. Berkowitz, J. Chem. Phys., 88 (1988) 5580.
- [14] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 2995.
- [15] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, CODATA Key Values for Thermodynamics, 1989.
- [16] L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock, Thermodynamic Properties of Individual Substances, New York, 1996.
- [17] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 1419.
- [18] D.J. Grant, D.A. Dixon, J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 777.
- [19] C.E. Moore, U.S. National Bureau of Standards Circular 467, 1949.
- [20] M. Asano, T. Kou, Y. Yasue, Non-Cryst. Solids, 92 (1987) 245.
- [21] M. Asano, T. Harada, Y. Mizutani, Phys.Chem.Glass, 32 (1991) 174.
- [22] S. Lopatin, V. Stolyarova, Glass Phys. Chem., 32 (2006) 353.
- [23] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products., Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [24] M. Asano, T. Harada, Y. Mizutani, J. Mater. Sci., 26 (1991) 399.
- [25] K.K. Irikura, THERMO.PL, National Institute of Standards and Technology, 2002.

CHAPITRE IV

ETUDE DU PROCESSUS DE MICROSOLVATATION DE CSBO₂

Il a été montré lors du premier chapitre que le césium peut être transporté dans le CP sous forme d'hydroxyde de césium CsOH, d'iodure de césium CsI ainsi que leurs dimères Cs₂(OH)₂ et Cs₂I₂ à plus basses températures. Ces composés réagissent avec l'acide borique provenant essentiellement de l'oxydation des barres de contrôle en B₄C menant à la formation de CsBO₂ et HI :



La structure, la stabilité et les données thermochimiques ($\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}$, $S^\circ_{298\text{K}}$ et $C_p(T)$) des borates de césium et en particulier du CsBO₂ ont été déterminées et discutées dans le chapitre précédent. Afin de mieux comprendre la SEP du côté des produits des réactions (R₁) et (R₄) il faut étudier les interactions entre le métaborate de césium CsBO₂ et les molécules d'eau ; une étude du processus de microsolvatation de CsBO₂ a donc été entreprise afin de déterminer :

- la structure des agrégats résultant de l'interaction entre CsBO₂ et n molécules d'eau ($n = 1-4$),
- la stabilité thermodynamique des agrégats en estimant leurs enthalpies libres dans la gamme de température (300 – 1800 K) relative aux conditions d'AG.
- les enthalpies libres de réaction, notées $\Delta_r G^\circ_T$, pour les réactions d'hydratation de CsBO₂ dans la gamme de température (300 – 500 K) car il sera montré qu'aucune espèce de CsBO₂ n'existe sous une forme hydratée à des températures supérieures.

I- Recherche structurale et stabilité thermodynamique des agrégats de type CsBO₂ + n H₂O ($n = 1-4$)

L'exploration de la SEP au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ a permis de localiser 54 structures de complexes moléculaires comportant d'une à quatre molécules d'eau. Le choix de la méthode B3LYP a été dicté en se basant sur l'étude d'Odde et al. [1] portant sur l'étude théorique de la dissociation ionique du composé CsOH dans des agrégats d'eau.

Dans ce travail, les structures hydratées comportant n molécules d'eau ($n = 1-4$) ont été également caractérisées sur la SEP avec une base d'orbitales atomiques de type Pople

comportant des fonctions diffuses sur tous les atomes (6-311++G(d,p)). Nous avons choisi d'utiliser plutôt la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVDZ développée par Dunning qui comporte également des fonctions diffuses. Les énergies potentielles des structures optimisées ont été calculées à l'aide de la méthodologie "Dual-level" aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ (n = D, T, Q). Les énergies potentielles ont été également estimées à l'aide de la méthodologie CBS (Peterson/aDaTaQ) dont le principe est décrit dans le chapitre II.

L'Annexe B regroupe l'ensemble des valeurs des fréquences vibrationnelles calculées pour les complexes moléculaires de type CsBO₂ + n H₂O (n = 1 – 4) ainsi que les valeurs des entropies molaires standard à 298 K.

I-1. Structures et stabilités thermodynamiques de CsBO₂

Les structures de type Cs_xB_yO_z parmi lesquelles se trouvent les espèces CsBO₂ de type linéaire (conformère 1) et "ancré" (conformère 2) ont été étudiées dans le chapitre III aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. Cependant l'augmentation du nombre d'atomes dans le cadre de l'étude du processus de microsolvatation de CsBO₂ nous a contraints à diminuer le niveau de théorie en optimisant les structures avec la même méthode (B3LYP) et une base d'orbitales atomiques plus petite (aug-cc-pVDZ). Le Tableau IV-1 présente pour comparaison les paramètres géométriques des deux formes de CsBO₂ à ces différents niveaux de théorie.

Tableau IV-1 : Paramètres géométriques optimisés pour les espèces du type CsBO₂ aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVDZ

Espèces	Paramètres	Niveaux de théorie		
		B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVDZ
CsBO ₂ Conf.1	$r(\text{O}_1\text{-Cs})$, Å	2,532	2,545	2,543
	$r(\text{B-O}_1)$, Å	1,284	1,283	1,286
	$r(\text{O}_2\text{-B})$, Å	1,237	1,239	1,242
	$\theta(\text{BO}_1\text{Cs})$, °	180,0	180,0	180,0
	$\theta(\text{O}_2\text{BO}_1)$, °	180,0	180,0	180,0
	$\phi(\text{O}_2\text{BO}_1\text{Cs})$, °	0,0	0,0	0,0
CsBO ₂ Conf. 2	$r(\text{B-Cs})$, Å	2,854	2,868	2,868
	$r(\text{O}_1\text{-B})$, Å	1,260	1,260	1,264
	$r(\text{O}_2\text{-B})$, Å	1,260	1,260	1,264
	$\theta(\text{O}_1\text{BCs})$, °	82,7	82,7	82,7
	$\theta(\text{O}_2\text{BCs})$, °	82,0	82,2	82,7
	$\phi(\text{O}_2\text{BCsO}_1)$, °	180,0	180,0	180,0

L'examen du Tableau IV-1 montre que la taille de la base d'orbitales atomiques a peu d'influence sur les valeurs des paramètres géométriques optimisés. En effet, on constate qu'entre les bases d'orbitales atomiques aug-cc-pVDZ et aug-cc-pVTZ, les écarts pour les longueurs de liaison et les angles de valence sont inférieurs à 0,004 Å et 0,5° respectivement.

Les valeurs calculées de la variation d'enthalpie libre standard à 300 K entre le conformère 2 et le conformère 1, le plus stable, sont rassemblées en fonction du niveau de théorie dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : ΔG°_{300K} calculées pour les conformères 1 et 2 du type CsBO₂ à 300 K à différents niveaux de théorie

Niveau de théorie	ΔG°_{300K} (kJ.mol ⁻¹)
B3LYP/cc-pVTZ	5,3
B3LYP/aug-cc-pVTZ	5,1
B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ	4,7
B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ	3,9

Les valeurs de ΔG°_{300K} calculées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ sont plus petites d'environ 0,6 et 1,1 kJ.mol⁻¹ par rapport aux valeurs estimées aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Cette faible différence peut être attribuée à la variation d'entropie entre les conformères selon le niveau de théorie utilisé.

I-2. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO₂ + H₂O

Afin d'obtenir les structures des complexes moléculaires de type CsBO₂ + H₂O, un certain nombre de géométries ont été générées initialement à partir des deux conformations du métaborate de césium (forme CsBO₂ "linéaire" et "ancré") puis nous avons ajouté une molécule d'eau au voisinage de chaque atome du métaborate de césium, dans et hors du plan, en changeant les angles et les distances entre les atomes du métaborate de césium et ceux de la molécule d'eau. Nous nous sommes également inspirés d'une recherche effectuée par Yang

et al. [2] sur les borates de sodium et repris leur géométries optimisées en substituant l'atome de sodium par un atome de césium.

L'ensemble de ces calculs au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ a conduit à la détermination de trois structures stables pour les agrégats contenant une molécule d'eau (Figure IV-1) dont les valeurs des principaux paramètres géométriques sont données dans le Tableau IV-3.

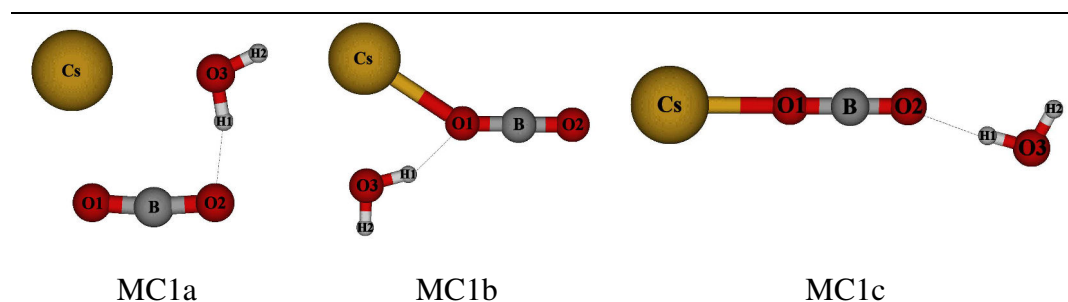


Figure IV-1 : Représentation schématique des 3 structures optimisées des complexes moléculaires de type CsBO₂ + H₂O

Tableau IV-3 : Principaux paramètres géométriques des agrégats de type CsBO₂ + H₂O déterminés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ

Paramètres géométriques	CsBO ₂ "linéaire"	MC1a	MC1b	MC1c
$r(\text{O}_1\text{-Cs})$, Å	2,543	2,763	2,700	2,566
$r(\text{B-O}_1)$, Å	1,286	1,267	1,288	1,279
$r(\text{O}_2\text{-B})$, Å	1,242	1,260	1,240	1,245
$r(\text{H}_1\cdots\text{O}_2)$, Å		1,684		1,800
$r(\text{H}_1\cdots\text{O}_1)$, Å			1,703	
$r(\text{O}_3\cdots\text{Cs})$, Å		2,953	2,923	
$\theta(\text{BO}_1\text{Cs})$, °	180,0	102,5	147,6	179,9

Il existe des similitudes entre les structures optimisées du fragment CsBO₂ de MC1c et de la conformation linéaire de CsBO₂ comme le montre les petites différences obtenues pour $r(\text{O}_1\text{-Cs})$ et $\theta(\text{BO}_1\text{Cs})$, 0,023 Å et 0,1 ° respectivement. Contrairement à MC1c, les structures des complexes moléculaires MC1a et MC1b sont différentes de la forme linéaire de CsBO₂. En effet, la solvatation du CsBO₂ entraîne une torsion de l'angle de valence BO₁Cs (102,5 et 147,6° dans MC1a et MC1b respectivement). Un allongement de la liaison O₁-Cs de 0,220 et 0,157 Å est constaté dans la structure de MC1a et MC1b par rapport à celle de CsBO₂.

Les deux premières structures présentent des similitudes au niveau des interactions observées. En effet, dans ces deux agrégats on remarque la présence d'une liaison hydrogène intermoléculaire ($r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2)$ pour MC1a et $r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1)$ pour MC1b) avec des valeurs respectivement de 1,684 et 1,703 Å où l'atome d'hydrogène de H₂O joue le rôle de donneur. Ces deux complexes moléculaires possèdent également une interaction de type Van der Waals entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et l'atome de césium, $r(\text{O}_3 \cdots \text{Cs})$, qui a une valeur d'environ 2,9 Å pour MC1a et MC1b. Le complexe moléculaire MC1c possède également une liaison hydrogène intermoléculaire $r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2)$ d'une valeur de 1,800 Å. Cependant aucune interaction entre l'atome d'oxygène de l'eau et l'atome de césium du métaborate n'est observée. Dans MC1b et MC1c, on observe aussi une conservation partielle de la linéarité entre les atomes d'oxygène et le bore du métaborate avec une valeur de l'angle de valence $\theta(\text{O}_2\text{BO}_1)$ d'environ 179°. Seule la structure de l'agrégat MC1c conserve la linéarité de la forme non hydratée avec un angle de valence $\theta(\text{BO}_1\text{Cs})$ égal à 179,9°.

Le Tableau IV-4 regroupe les valeurs calculées de $\Delta G^\circ_{300\text{K}}$ de MC1b et MC1c par rapport à l'espèce la plus stable (MC1a) aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ (n= D, T et Q) et B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ. On peut observer que l'augmentation de la base d'orbitales atomiques a peu d'influence sur les valeurs calculées de $\Delta G^\circ_{300\text{K}}$.

Tableau IV-4 : $\Delta G^\circ_{300\text{K}}$ calculées pour les espèces du type CsBO₂ + H₂O à différents niveaux de théorie

Niveau de théorie	$\Delta G^\circ_{300\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	
	MC1b	MC1c
B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ	11,5	24,1
B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ	11,1	23,4
B3LYP/aug-cc-pVQZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ	10,9	22,9
B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ	10,8	22,6

Les évolutions de la variation d'enthalpie libre standard de MC1b et MC1c par rapport à MC1a sont représentées en fonction de la température sur la Figure IV-2. On peut observer un changement de la nature du complexe moléculaire le plus stable en fonction de la température. Au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ, le complexe le plus stable est MC1a jusqu'à environ 900 K, puis MC1c pour des températures supérieures à 900 K.

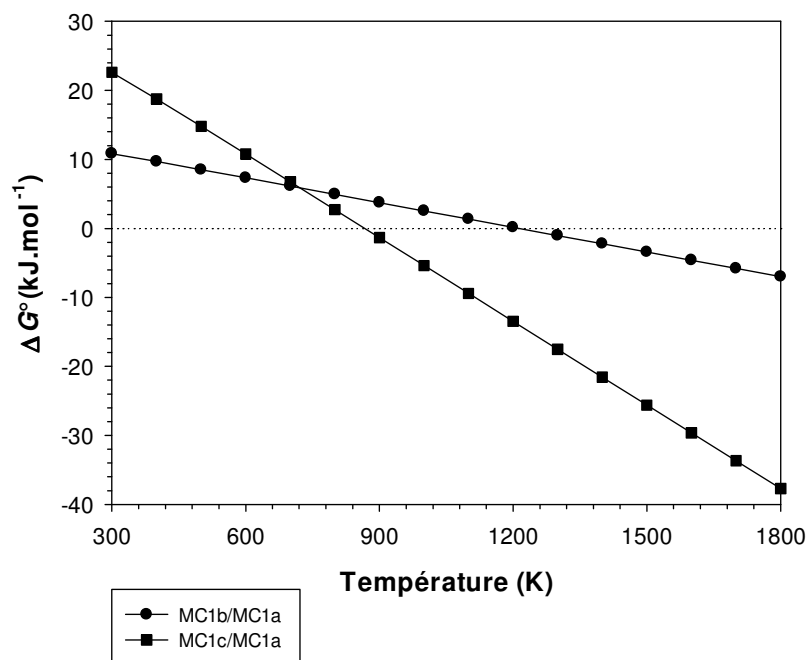


Figure IV-2 : Evolution de ΔG° en fonction de la température au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)

I-3. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 2 H₂O

Pour obtenir les structures des complexes moléculaires avec deux molécules d'eau, nous avons appliqué la même démarche que celle précédemment entreprise avec une molécule d'eau. Nous avons ainsi généré un certain nombre de géométries initiales pour les trois conformations du métaborate de césium monohydraté (MC1a, MC1b et MC1c) puis nous avons ajouté une molécule d'eau au voisinage de chaque atome du complexe moléculaire, dans et hors du plan, en changeant les angles et les distances entre les atomes du complexe moléculaire et ceux de la molécule d'eau. L'ensemble de ces recherches effectuées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ a conduit à la détermination de 11 structures stables pour les agrégats contenant deux molécules d'eau. Celles-ci sont présentées dans la Figure IV-3.

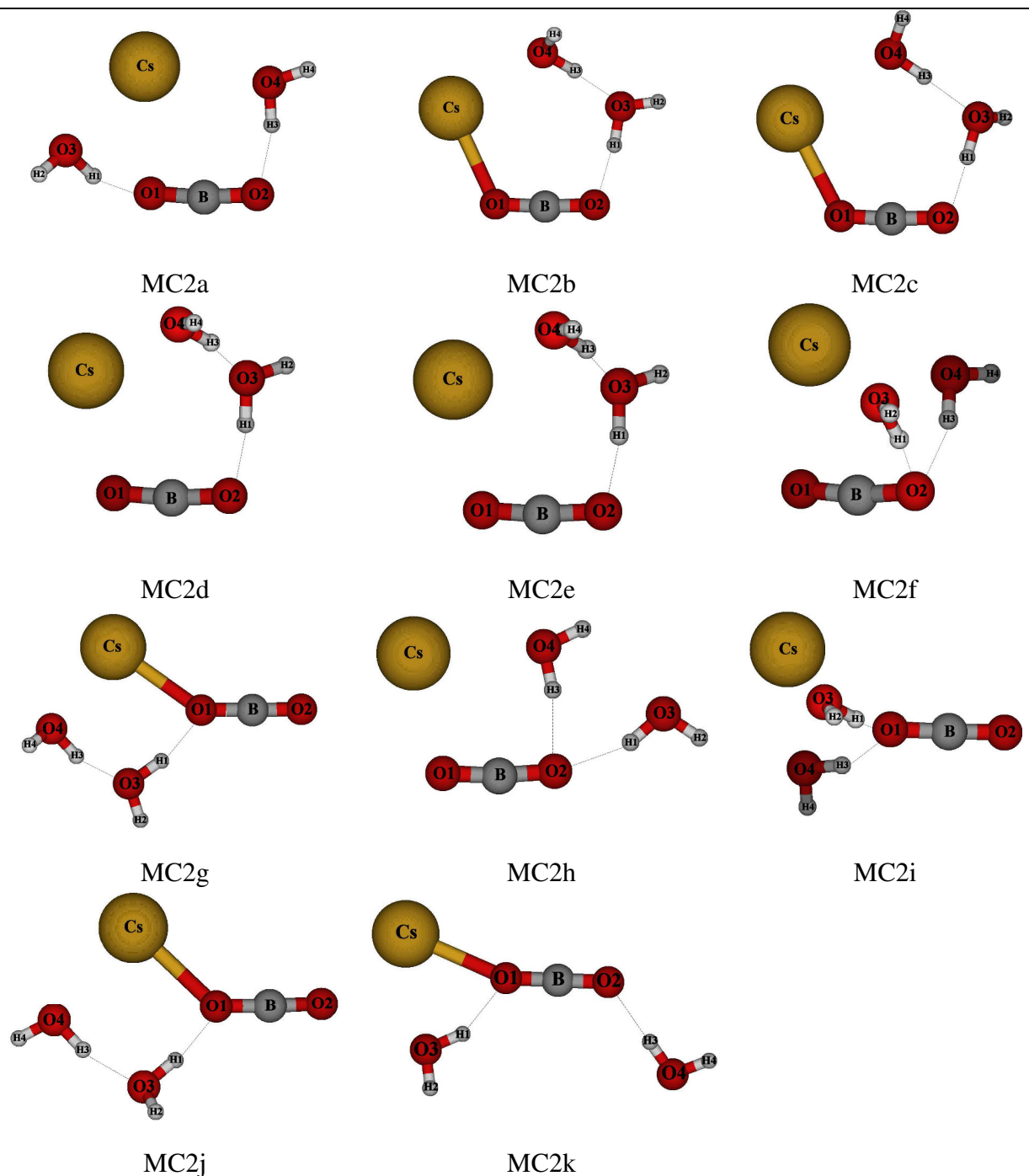


Figure IV-3 : Représentation schématique des 11 structures optimisées des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 2 H₂O

Sur les 11 structures localisées sur la SEP,

- 7 d'entre elles proviennent de l'hydratation du complexe moléculaire MC1a : MC2a, MC2b, MC2c, MC2d, MC2e, MC2f et MC2h,
- 3 d'entre elles proviennent de l'hydratation du complexe moléculaire MC1b : MC2g, MC2i, MC2j,
- 1 provient de l'hydratation du complexe moléculaire MC1c : MC2k

Le complexe moléculaire MC2a est le plus stable à 300 K. Sa structure présente deux fragments H₂O reliés respectivement par des liaisons intermoléculaires reliant les atomes d'hydrogène H₁ et H₃ à chacun des deux atomes d'oxygène O₁ et O₂ du fragment CsBO₂.

L'ensemble des paramètres géométriques caractérisant ces liaisons intermoléculaires mettant en jeu les atomes d'hydrogène de l'eau et les atomes d'oxygène de CsBO₂ est donné dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Paramètres géométriques caractérisant les liaisons intermoléculaires de type hydrogène dans les agrégats de type CsBO₂ + 2 H₂O

	Paramètres géométriques
MC2a	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,704 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,688 \text{ \AA}$
MC2b	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,620 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,682 \text{ \AA}$
MC2c	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,623 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,672 \text{ \AA}$
MC2d	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,609 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,727 \text{ \AA}$
MC2e	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,606 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,735 \text{ \AA}$
MC2f	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,783 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,785 \text{ \AA}$
MC2g	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,629 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,743 \text{ \AA}$
MC2h	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,824 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,829 \text{ \AA}$
MC2i	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,735 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,735 \text{ \AA}$
MC2j	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,648 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,705 \text{ \AA}$
MC2k	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,743 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,811 \text{ \AA}$

Les complexes moléculaires MC2b, MC2c, MC2d et MC2e présentent une structure commune caractérisée par une hydratation du fragment CsBO₂ par deux molécules d'eau positionnées en série au niveau de l'atome d'oxygène O₂. Les complexes moléculaires MC2f et MC2h sont caractérisés par une double hydratation du fragment CsBO₂ au niveau de son atome d'oxygène O₂. Dans le cas de MC2f, les deux molécules d'eau sont symétriques l'une de l'autre par rapport au plan de symétrie dans lequel se trouve CsBO₂. Pour MC2h, les deux molécules d'eau se trouvent dans le même plan. Les trois complexes moléculaires MC2g, MC2i et MC2j sont caractérisés par une double hydratation du fragment CsBO₂ au niveau de son atome d'oxygène O₁. Dans les complexes MC2g et MC2j, les molécules d'eau sont placées en série. Dans le complexe MC2i, les fragments H₂O sont placés symétriquement par rapport au plan dans lequel se trouve le fragment CsBO₂.

Le Tableau IV-6 présente les valeurs calculées des $\Delta G^\circ_{300\text{K}}$ des 10 complexes moléculaires par rapport à MC2a à différents niveaux de théorie ; la stabilité des 11

complexes moléculaires à 300 K est le même quel que soit le niveau de théorie utilisé. De manière générale, les valeurs de ΔG°_{300K} varient peu en fonction du niveau de théorie, l'écart maximum est d'environ 1 kJ.mol⁻¹.

Tableau IV-6 : ΔG°_{300K} calculées pour les espèces^a du type CsBO₂ + 2 H₂O à différents niveaux de théorie

Niveaux de théorie	ΔG°_{300K} (kJ.mol ⁻¹)									
	MC2b	MC2c	MC2d	MC2e	MC2f	MC2g	MC2h	MC2i	MC2j	MC2k
B3LYP/aug-cc-pVDZ	4,7	8,5	8,9	10,4	10,7	16,6	17,6	18,0	20,4	24,8
B3LYP/aug-cc-pVTZ	4,0	7,6	8,7	10,4	12,1	16,5	18,0	18,2	19,7	23,6
B3LYP/aug-cc-pVQZ	4,0	7,6	8,7	10,3	12,1	16,4	17,7	18,1	19,6	23,2
B3LYP/CBS(aDaTaQ)	4,0	7,6	8,8	10,2	12,0	16,3	17,5	18,0	19,6	23,0

^a Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Le Tableau IV-7 présente les valeurs calculées de ΔG°_{300K} , ΔG°_{500K} , ΔG°_{800K} et ΔG°_{1800K} pour les 10 complexes moléculaires par rapport à MC2a au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tableau IV-7 : ΔG°_T calculées pour les espèces du type CsBO₂ + 2 H₂O au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ

T (K)	ΔG°_T (kJ.mol ⁻¹)									
	MC2b	MC2c	MC2d	MC2e	MC2f	MC2g	MC2h	MC2i	MC2j	MC2k
300	4,0	7,6	8,8	10,2	12,0	16,3	17,5	18,0	19,6	23,0
500	1,6	9,2	8,7	11,2	13,8	11,6	13,8	17,6	17,7	15,5
800	-1,8	11,8	8,8	13,0	16,3	4,7	8,0	16,7	14,9	3,9
1800	-13,1	20,9	9,1	19,0	24,4	-18,5	-11,6	14,0	5,9	-34,9

On peut remarquer que le complexe moléculaire le plus stable, MC2a, à 300 K ne demeure pas le plus stable à température plus élevée. A environ 800 K, MC2b devient le plus stable tandis qu'à 1800 K, c'est l'agrégat MC2k qui a la valeur d'enthalpie libre la plus négative.

Ceci peut être attribué principalement à la contribution entropique de la variation d'enthalpie libre. En effet, pour certains complexes moléculaires (ici MC2b, MC2g, MC2h et

MC2k), les premiers modes normaux de vibration ont des valeurs faibles (inférieures à 20 cm⁻¹). Il est bien établi [3, 4] que le traitement de ces modes normaux de vibration peut être une source d'erreurs dans le calcul des fonctions de partition dans l'approximation de l'oscillateur harmonique/rotateur rigide. Après inspection de ces modes normaux de vibration par le logiciel de visualisation moléculaire Molden [5], on ne peut pas conclure qu'il s'agit uniquement d'une rotation interne au sein de l'agrégat moléculaire. C'est pourquoi nous n'avons pas traité ces fréquences vibrationnelles comme une rotation empêchée.

I-4. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 3 H₂O

L'ensemble des recherches effectuées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ a conduit à la détermination de 15 structures stables pour les agrégats contenant CsBO₂ et trois molécules d'eau. Celles-ci sont présentées dans la Figure IV-4.

Sur les 15 structures localisées sur la SEP,

- 5 d'entre elles proviennent de l'addition d'une molécule d'eau sur le complexe moléculaire MC2a : MC3a, MC3b, MC3c, MC3f et MC3l,
- 7 d'entre elles proviennent de l'hydratation du complexe moléculaire MC2b : MC3d, MC3e, MC3g, MC3h, MC3i, MC3k et MC3n,
- les complexes moléculaires MC3m et MC3o proviennent du complexe moléculaire MC2f tandis que MC3j provient du complexe moléculaire MC2h.

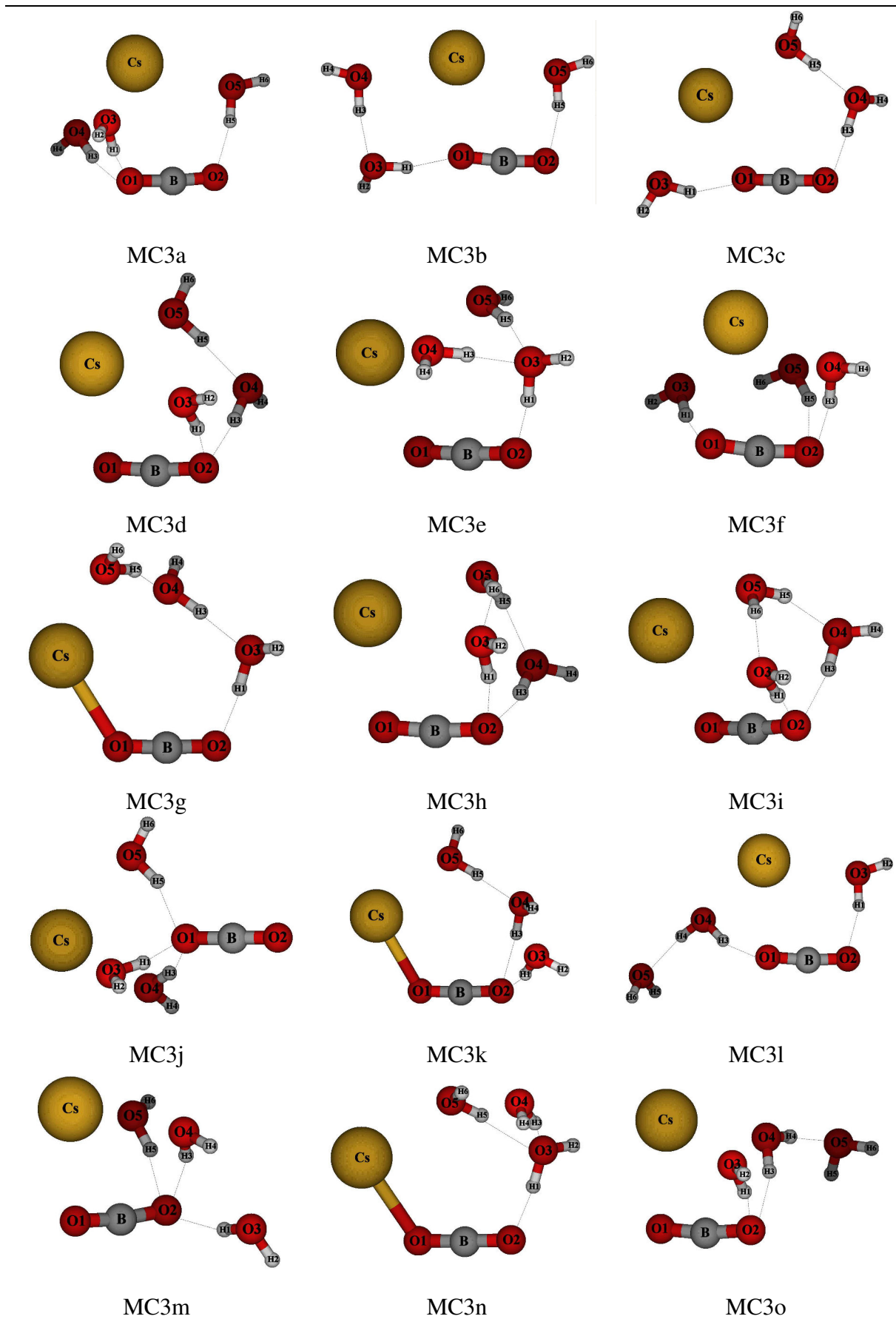


Figure IV-4 : Représentation schématique des 15 structures optimisées des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 3 H₂O

Les structures des agrégats comportant trois molécules d'eau varient en fonction de la nature des interactions intermoléculaires entre l'atome d'hydrogène et/ou l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et les atomes d'oxygène de CsBO₂. Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau IV-8. On peut distinguer les cas suivants :

- 3 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ (MC3a, MC3f, MC3j, MC3m),
- 2 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 1 liaison type donneur d'hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène d'une autre molécule d'eau (MC3b, MC3c, MC3d, MC3k),
- 1 liaison type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 2 liaisons type donneur d'hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène d'une autre molécule d'eau (MC3e, MC3g, MC3n),
- 2 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 2 liaisons type donneur d'hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène d'une autre molécule d'eau (MC3h, MC3i),
- 2 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 1 liaison type accepteur d'hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène d'une autre molécule d'eau (MC3l, MC3o).

Tableau IV-8 : Paramètres géométriques caractérisant les liaisons intermoléculaires de type hydrogène dans les agrégats de type CsBO₂ + 3 H₂O

	Paramètres géométriques
MC3a	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,746 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,747 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,690 \text{ \AA}$
MC3b	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,667 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,726 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,716 \text{ \AA}$
MC3c	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,733 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,646 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,689 \text{ \AA}$
MC3d	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,805 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,700 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,732 \text{ \AA}$
MC3e	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,532 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,797 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_3) = 1,798 \text{ \AA}$
MC3f	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,690 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 2,143 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,741 \text{ \AA}$
MC3g	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,588 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,619 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,788 \text{ \AA}$
MC3h	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,750 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,765 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,849 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_6 \cdots \text{O}_3) = 1,997 \text{ \AA}$
MC3i	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,768 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,770 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,865 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_6 \cdots \text{O}_3) = 1,866 \text{ \AA}$
MC3j	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,744 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,749 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,743 \text{ \AA}$
MC3k	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,791 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,873 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,667 \text{ \AA}$
MC3l	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,688 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,764 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_5 \cdots \text{H}_4) = 1,952 \text{ \AA}$
MC3m	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,859 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,986 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,838 \text{ \AA}$
MC3n	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,581 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,841 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_3) = 1,914 \text{ \AA}$
MC3o	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,774 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,866 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_5 \cdots \text{H}_4) = 1,952 \text{ \AA}$

Le Tableau IV-9 présente les valeurs calculées des ΔG°_{300K} des 14 complexes moléculaires par rapport à MC3a à différents niveaux de théorie. La stabilité des 15 complexes moléculaires à 300 K est la même quel que soit le niveau de théorie utilisé à trois exceptions près : c'est le cas de MC3f par rapport à MC3g, MC3j par rapport à MC3k et MC3m par rapport à MC3n même si les variations sont très faibles. De manière générale, les valeurs de ΔG°_{300K} varient peu en fonction du niveau de théorie, l'écart maximum est d'environ 1 kJ.mol⁻¹.

Le Tableau IV-10 présente les valeurs calculées de ΔG°_{300K} , ΔG°_{500K} , ΔG°_{800K} et ΔG°_{1800K} pour les 14 complexes moléculaires par rapport à MC2a au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ. On peut remarquer que le complexe moléculaire le plus stable à 300 K (MC3a) ne demeure pas le plus stable à température plus élevée. 4 complexes moléculaires (MC3b, MC3c, MC3l et MC3o) deviennent plus stables que MC3a à température plus élevée comme le montre la Figure IV-5. Ceci est dû à la contribution entropique de la variation d'enthalpie libre.

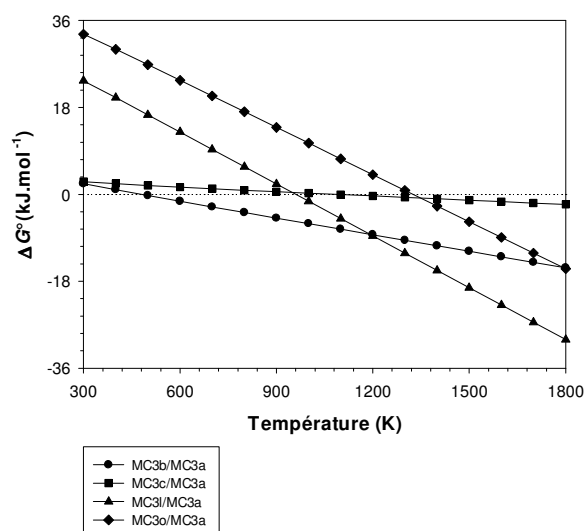


Figure IV-5 : Evolution de ΔG° en fonction de la température de MC3b, MC3c, MC3l et MC3o par rapport à MC3a au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)

Tableau IV-9: ΔG°_{300K} calculées pour les espèces^a du type CsBO₂ + 3 H₂O à différents niveaux de théorie

Niveaux de théorie	ΔG°_{300K} (kJ.mol ⁻¹)													
	MC3b	MC3c	MC3d	MC3e	MC3f	MC3g	MC3h	MC3i	MC3j	MC3k	MC3l	MC3m	MC3n	MC3o
B3LYP/aug-cc-pVDZ	2,5	3,5	12,3	13,5	16,3	18,0	19,2	19,8	22,4	22,9	24,6	26,3	27,8	33,0
B3LYP/aug-cc-pVTZ	2,1	2,6	12,7	13,3	17,2	16,9	19,1	19,4	23,5	21,7	23,8	27,5	26,7	33,5
B3LYP/aug-cc-pVQZ	2,2	2,6	12,7	13,4	17,2	17,0	19,0	19,3	23,5	21,6	23,6	27,3	26,5	33,3
B3LYP/CBS(aDaTaQ)	2,2	2,6	12,7	13,4	17,1	17,0	18,9	19,2	23,5	21,5	23,5	27,1	26,4	33,1

^a Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tableau IV-10: ΔG°_T calculées pour les espèces du type CsBO₂ + 3 H₂O au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ

T(K)	ΔG°_T (kJ.mol ⁻¹)													
	MC3b	MC3c	MC3d	MC3e	MC3f	MC3g	MC3h	MC3i	MC3j	MC3k	MC3l	MC3m	MC3n	MC3o
300	2,2	2,6	12,7	13,4	17,1	17,0	18,9	19,2	23,5	21,5	23,5	27,1	26,4	33,1
500	-0,2	1,9	13,8	16,5	20,6	18,6	22,9	23,1	23,6	23,4	16,5	24,3	28,5	26,8
800	-3,8	0,9	15,6	21,3	26,0	21,4	29,1	29,4	23,7	26,7	5,7	19,6	31,9	17,1
1800	-15,2	-2,1	21,8	37,6	44,0	31,2	50,4	51,1	24,1	38,2	-30,1	3,8	44,0	-15,4

Le complexe moléculaire MC3b devient plus stable que MC3a pour une température voisine d'environ 500 K. Les 3 autres complexes moléculaires (MC3c, MC3l et MC3o) deviennent plus stables que MC3a pour des températures voisines d'environ 1100, 1000 et 1300 K. A 1800 K, MC3l est le complexe le plus thermodynamiquement stable.

I-5. Structures et stabilité thermodynamique des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 4 H₂O

L'ensemble des recherches effectuées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ a conduit à la détermination de 25 structures stables pour les agrégats contenant CsBO₂ et quatre molécules d'eau. Celles-ci sont présentées dans la Figure IV-6.

Sur les 25 structures localisées sur la SEP,

- 10 complexes moléculaires proviennent de l'hydratation du complexe MC3a: MC4a, MC4c, MC4d, MC4e, MC4j, MC4l, MC4n, MC4p, MC4r et MC4s,
- 1 complexe moléculaire provient de l'hydratation du complexe MC3b : MC4f,
- 7 complexes moléculaires proviennent de l'hydratation du complexe moléculaire MC3c : MC4b, MC4g, MC4h, MC4i, MC4k, MC4o et MC4q,
- 1 complexe moléculaire provient de l'hydratation du complexe MC3d : MC4m,
- 6 complexes moléculaires proviennent de l'hydratation du complexe moléculaire MC3j : MC4t, MC4u, MC4v, MC4w, MC4x et MC4y.

Les structures des agrégats comportant quatre molécules d'eau varient en fonction de la nature des interactions intermoléculaires entre l'atome d'hydrogène et/ou l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et les atomes d'oxygène de CsBO₂. Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau IV-11. On peut distinguer les cas suivants :

- 4 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ (MC4j, MC4n, MC4y),
- 3 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 2 liaison type donneur d'hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène d'une autre molécule d'eau (MC4k, MC4l, MC4r),

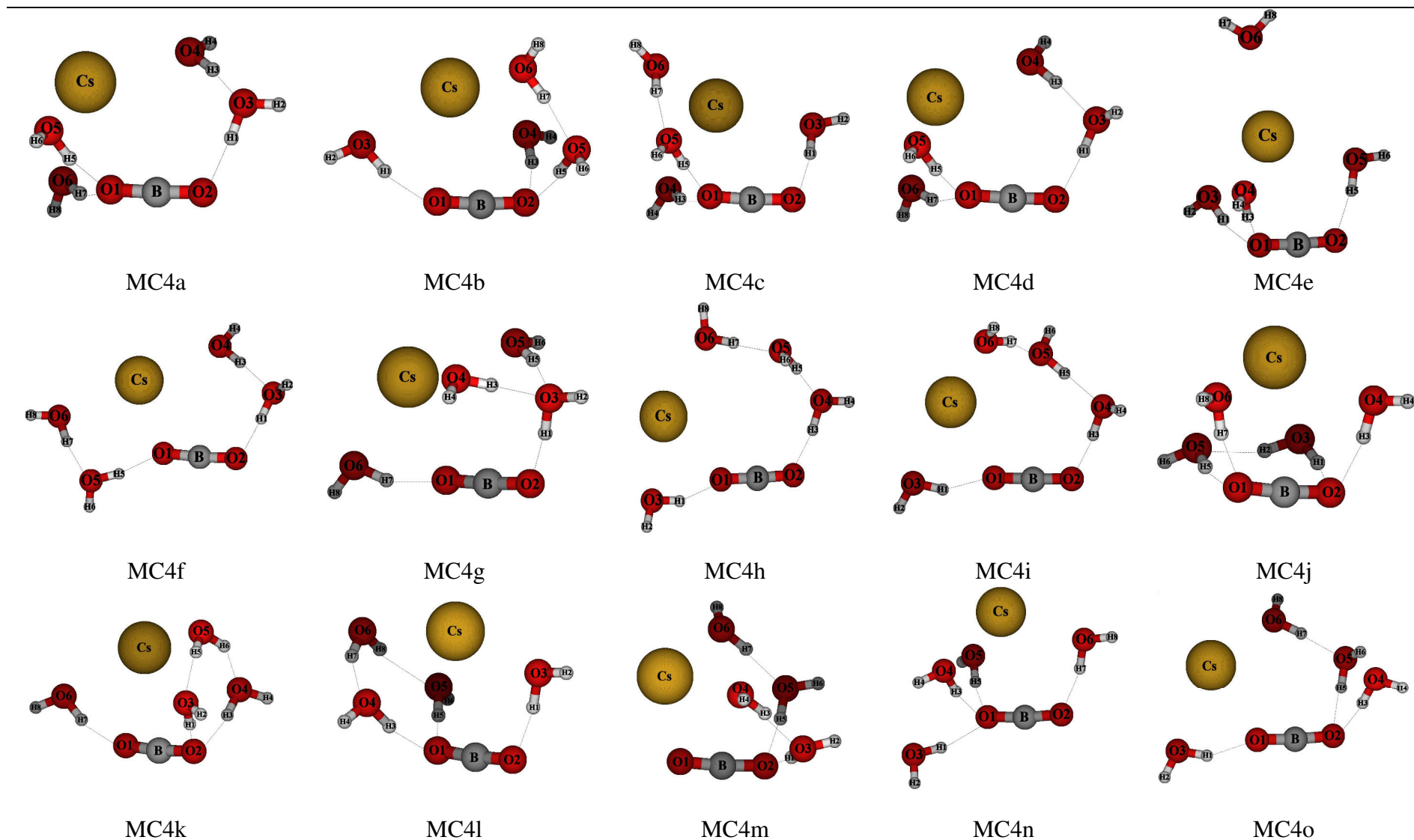


Figure IV-6 : Représentation schématique des 25 structures optimisées des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 4 H₂O

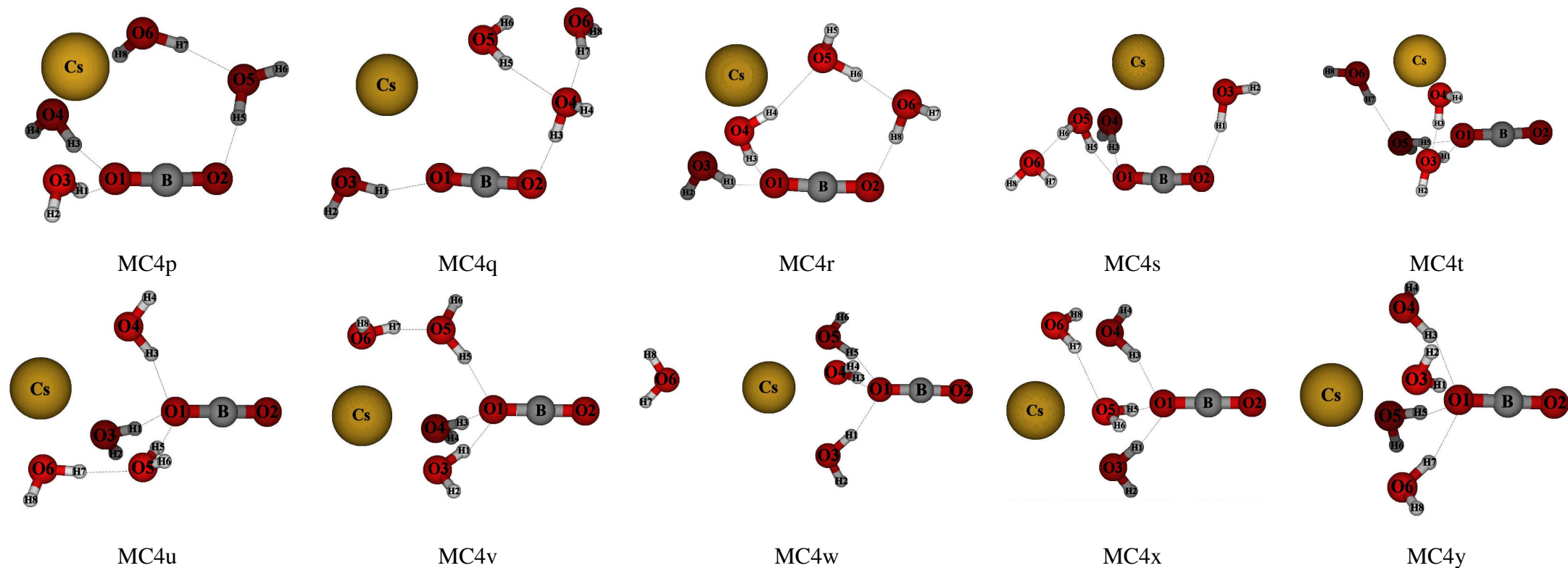


Figure IV-6 (suite) : Représentation schématique des 25 structures optimisées des complexes moléculaires de type CsBO₂ + 4 H₂O

Tableau IV-11 : Paramètres géométriques caractérisant les liaisons intermoléculaires de type hydrogène dans les agrégats de type CsBO₂ + 4 H₂O

	Paramètres géométriques
MC4a	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,659 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,706 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,763 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_1) = 1,756 \text{ \AA}$
MC4b	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,717 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,781 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,709 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,739 \text{ \AA}$
MC4c	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,694 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,738 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,700 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,725 \text{ \AA}$
MC4d	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,663 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,699 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,766 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_1) = 1,765 \text{ \AA}$
MC4e	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,747 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,745 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,690 \text{ \AA}$
MC4f	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,655 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,698 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,675 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,753 \text{ \AA}$
MC4g	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,553 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,809 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_3) = 1,808 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_1) = 1,726 \text{ \AA}$
MC4h	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,729 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,636 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,675 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,696 \text{ \AA}$
MC4i	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,730 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,613 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,634 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,787 \text{ \AA}$
MC4j	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 2,127 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_2 \cdots \text{O}_5) = 2,012 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,742 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,757 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_1) = 1,752 \text{ \AA}$
MC4k	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,774 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,743 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_3) = 1,857 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_6 \cdots \text{O}_4) = 2,024 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_1) = 1,726 \text{ \AA}$
MC4l	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,701 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,716 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,719 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_6 \cdots \text{O}_5) = 2,893 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_4) = 1,996 \text{ \AA}$
MC4m	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,708 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,734 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,709 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,734 \text{ \AA}$
MC4n	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,872 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,846 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,792 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_2) = 1,693 \text{ \AA}$
MC4o	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,742 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,804 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,906 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,680 \text{ \AA}$
MC4p	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,740 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,736 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_2) = 1,714 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,783 \text{ \AA}$
MC4q	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,734 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_2) = 1,609 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_4) = 1,942 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_4) = 1,848 \text{ \AA}$
MC4r	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,742 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,980 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_5 \cdots \text{H}_4) = 2,147 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_6 \cdots \text{O}_6) = 1,691 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_8 \cdots \text{O}_2) = 1,647 \text{ \AA}$
MC4s	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_2) = 1,687 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,733 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,812 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_6 \cdots \text{H}_6) = 1,948 \text{ \AA}$
MC4t	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,678 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_3) = 1,786 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,700 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,735 \text{ \AA}$
MC4u	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,754 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,752 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,707 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,720 \text{ \AA}$
MC4v	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,752 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,753 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,670 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 1,799 \text{ \AA}$
MC4w	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,799 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,747 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,744 \text{ \AA}$
MC4x	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,742 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,711 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,712 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_5) = 2,044 \text{ \AA}$
MC4y	$r(\text{H}_1 \cdots \text{O}_1) = 1,868 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_3 \cdots \text{O}_1) = 1,865 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_5 \cdots \text{O}_1) = 1,870 \text{ \AA}$, $r(\text{H}_7 \cdots \text{O}_1) = 1,870 \text{ \AA}$

- 3 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 1 liaison type donneur d'hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène d'une autre molécule d'eau (MC4a, MC4b, MC4c, MC4d, MC4o, MC4p, MC4s, MC4u, MC4v, MC4x),
- 2 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 2 liaisons type donneur d'hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène d'une autre molécule d'eau (MC4f, MC4g, MC4h, MC4i, MC4m, MC4q, MC4t),
- 3 liaisons type donneur hydrogène de H₂O vis-à-vis de l'oxygène de CsBO₂ et 1 liaison type accepteur d'oxygène de H₂O vis-à-vis du césium de CsBO₂ avec une valeur estimée à environ 3,2 Å (MC4e, MC4w).

La stabilité thermodynamique de chacun des complexes moléculaires a été évaluée par l'estimation de ΔG°_{300K} dont les valeurs sont données dans le Tableau IV-12 en fonction du niveau de théorie.

Tableau IV-12 : ΔG°_{300K} calculées pour les espèces^a du type CsBO₂ + 4 H₂O à différents niveaux de théorie

Niveaux de théorie	ΔG°_{300K} (kJ.mol ⁻¹)											
	MC4b	MC4c	MC4d	MC4e	MC4f	MC4g	MC4h	MC4i	MC4j	MC4k	MC4l	MC4m
B3LYP/aug-cc-pVDZ	0,3	1,6	2,6	3,0	3,1	5,7	8,8	8,9	10,2	10,2	10,8	11,0
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1,3	1,9	2,5	3,4	2,5	6,6	8,4	9,2	11,6	11,0	11,3	11,1
B3LYP/aug-cc-pVQZ	1,3	1,9	2,5	3,2	2,6	6,7	8,4	9,3	11,6	10,9	11,3	11,2
B3LYP/CBS(aDaTaQ)	1,2	1,9	2,6	3,2	2,7	6,8	8,5	9,3	11,5	10,8	11,3	11,2
Niveaux de théorie	MC4n	MC4o	MC4p	MC4q	MC4r	MC4s	MC4t	MC4u	MC4v	MC4w	MC4x	MC4y
B3LYP/aug-cc-pVDZ	13,0	14,0	14,9	18,0	19,1	19,9	22,6	24,5	27,2	29,7	35,0	42,1
B3LYP/aug-cc-pVTZ	13,9	14,1	14,8	18,2	18,9	20,4	22,9	25,8	28,8	31,2	36,5	44,1
B3LYP/aug-cc-pVQZ	13,7	14,0	14,8	18,0	18,9	20,3	22,9	25,9	28,8	31,1	36,6	43,9
B3LYP/CBS(aDaTaQ)	13,6	13,9	14,8	17,9	18,9	20,2	22,9	25,9	28,7	31,0	36,5	43,6

^a Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Parmi les complexes moléculaires présentés dans la Figure IV-6, MC4a est le complexe moléculaire le plus stable à 300 K quel que soit le niveau de théorie utilisé. L'ordre de stabilité pour les complexes les plus stables (MC4b, MC4c, MC4d, MC4e, MC4f et MC4g) n'est pas impacté le niveau de théorie qui a une faible incidence sur les valeurs de ΔG°_{300K} (< 1 kJ.mol⁻¹).

Le Tableau IV-13 présente les valeurs calculées de ΔG°_{300K} , ΔG°_{500K} , ΔG°_{800K} et ΔG°_{1800K} pour les 24 complexes moléculaires par rapport à MC4a au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ. On peut remarquer que le complexe moléculaire le plus stable à 300 K (MC4a) ne demeure pas le plus stable à température plus élevée. 4 complexes moléculaires (MC4e, MC4n, MC4s et MC4w) deviennent plus stables que MC4a à température élevée, notamment MC4e dès 400 K. Comme précédemment ceci est dû à la contribution entropique de la variation d'enthalpie libre car les premiers modes normaux de vibration de ces agrégats ont des valeurs bien plus faibles que ceux de MC4a.

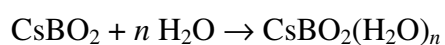
Tableau IV-13 : ΔG°_T calculées pour les espèces du type CsBO₂ + 4 H₂O au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ

ΔG°_T (kJ.mol ⁻¹)												
T (K)	MC4b	MC4c	MC4d	MC4e	MC4f	MC4g	MC4h	MC4i	MC4j	MC4k	MC4l	MC4m
300	1,2	1,9	2,6	3,2	2,7	6,8	8,5	9,3	11,5	10,8	11,3	11,2
500	1,5	3,5	5,3	-9,5	4,1	11,3	8,4	11,9	17,1	15,5	17,1	13,3
800	1,9	6,0	9,5	-29,0	6,7	18,3	8,7	16,2	25,5	22,7	26,1	16,4
1800	3,3	14,4	23,6	-95,0	15,6	41,9	10,3	30,8	53,4	47,4	56,7	27,3
T (K)	MC4n	MC4o	MC4p	MC4q	MC4r	MC4s	MC4t	MC4u	MC4v	MC4w	MC4x	MC4y
300	13,6	13,9	14,8	17,9	18,9	20,2	22,9	25,9	28,7	31,0	36,5	43,6
500	11,7	16,6	21,1	20,5	25,0	17,1	22,1	25,8	31,1	22,1	43,4	45,7
800	8,4	20,9	30,8	24,6	34,4	12,2	20,9	25,6	34,6	8,2	53,9	48,2
1800	-2,8	35,8	63,6	38,9	66,3	-4,1	17,2	25,3	46,3	-38,7	89,1	56,3

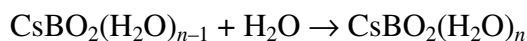
II- Etude thermodynamique du processus de microsolvatation de CsBO₂

Les 54 complexes moléculaires dont les structures ont été décrites dans la partie précédente ont été obtenus par hydratation du métaborate de césium CsBO₂. On peut considérer deux réactions d'hydratation possibles :

- une réaction d'hydratation totale dans laquelle la molécule de CsBO₂ est hydratée directement par n molécules d'eau



- une hydratation dite successive dans laquelle le complexe le plus stable thermodynamiquement de chaque famille de composés est hydraté par une seule molécule d'eau



Dans le cas de ces deux réactions, l'énergie potentielle a été corrigée des effets BSSE en prenant en compte :

- $n+1$ fragments (le fragment CsBO₂ et n fragments H₂O) pour la réaction d'hydratation totale,
- 2 fragments (le fragment CsBO₂(H₂O) _{$n-1$} et le fragment H₂O) pour la réaction d'hydratation successive.

La correction BSSE a été calculée aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/aug-cc-pVQZ en prenant les géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ. Pour le niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ), la correction BSSE a été assimilée à celle calculée avec la base d'orbitales atomiques la plus grande (aug-cc-pVQZ).

Pour chaque réaction, nous ne présenterons et discuterons que les résultats obtenus dans la gamme de température 300–500 K car les réactions d'hydratation (totale et successive) ne sont pas des processus spontanés pour des températures supérieures à 500 K comme nous le verrons ci-après.

II-1. Réactions d'hydratation totale

Dans le cadre de ce travail, 4 réactions d'hydratation totales (ht) ont été étudiées:



A partir des géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ, les valeurs des enthalpies libres standard de réaction ($\Delta_r G^\circ_T$) ont été calculées pour ces quatre

réactions dans la gamme de température 300–500 K aux niveaux de théorie suivants : B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/aug-cc-pVQZ et B3LYP(CBS/aDaTaQ). Les valeurs (avec et sans correction BSSE) sont données dans les Tableaux IV-14 à IV-17. La Figure IV-7 représente également l'évolution de $\Delta_r G^\circ_T$ en fonction de la température au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ (avec correction BSSE).

Influence de la taille de la base d'orbitales atomiques

La taille de la base d'orbitales atomiques a une influence sur les valeurs calculées de $\Delta_r G^\circ_T$ des quatre réactions d'hydratation totale. Le fait d'augmenter la taille de la base d'orbitales atomiques de aug-cc-pVDZ à aug-cc-pVTZ change les valeurs calculées sans correction BSSE de +1,5, +2,7, +4,3 et +4,7 kJ.mol⁻¹ pour les réactions (ht1), (ht2), (ht3) et (ht4) respectivement. La prise en compte de la correction BSSE tend à modifier les valeurs de $\Delta_r G^\circ_T$ de -0,6, -1,7, -2,1 et -2,8 kJ.mol⁻¹. Des tendances moins marquées sont observées lorsque l'on passe de aug-cc-pVTZ à aug-cc-pVQZ avec des variations sur les valeurs de $\Delta_r G^\circ_T$ inférieures à 1 kJ.mol⁻¹ (avec et sans corrections BSSE). Les valeurs calculées avec la méthode CBS(aDaTaQ) sont également très proches de celles obtenues avec la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ.

Influence de la température sur les réactions d'hydratation totale

Comme le montre la Figure IV-7 et les valeurs reportées dans les Tableaux IV-14 à IV-17, la température d'équilibre, pour laquelle on a $\Delta_r G^\circ_T = 0$, varie en fonction du nombre de molécules d'eau. Ainsi, nous estimons que les températures d'équilibre (T_{eq}) sont voisines d'environ 530, 490, 440 et 420 K pour les réactions d'hydratation de CsBO₂ avec 1, 2, 3 et 4 molécules d'eau. On peut en conclure qu'au-delà de 550 K, les formes hydratées de CsBO₂ n'existent plus.

Tableau IV-14 : $\Delta_r G^\circ_T$ calculées^a pour la réaction CsBO₂ + H₂O → MC1a en fonction du niveau de théorie^b

T (K)	$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ.mol ⁻¹)			
	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP/ aug-cc-pVQZ	B3LYP/CBS(aDaTaQ)
300	-31,7	-30,2	-29,8	-29,5
	<i>-29,0</i>	<i>-29,6</i>	<i>-29,3</i>	<i>-29,1</i>
320	-29,2	-27,6	-27,1	-26,9
	<i>-26,4</i>	<i>-27,0</i>	<i>-26,7</i>	<i>-26,5</i>
340	-26,6	-25,0	-24,6	-24,4
	<i>-23,8</i>	<i>-24,4</i>	<i>-24,2</i>	<i>-23,9</i>
360	-24,0	-22,4	-22,0	-21,8
	<i>-21,2</i>	<i>-21,8</i>	<i>-21,6</i>	<i>-21,3</i>
380	-21,4	-19,8	-19,4	-19,2
	<i>-18,6</i>	<i>-19,3</i>	<i>-19,0</i>	<i>-18,8</i>
400	-18,8	-17,2	-16,8	-16,6
	<i>-16,0</i>	<i>-16,7</i>	<i>-16,4</i>	<i>-16,2</i>
420	-16,2	-14,7	-14,2	-14,0
	<i>-13,5</i>	<i>-14,1</i>	<i>-13,8</i>	<i>-13,6</i>
440	-13,7	-12,1	-11,7	-11,5
	<i>-10,9</i>	<i>-11,5</i>	<i>-11,3</i>	<i>-11,0</i>
460	-11,1	-9,5	-9,1	-8,9
	<i>-8,3</i>	<i>-9,0</i>	<i>-8,7</i>	<i>-8,5</i>
480	-8,5	-7,0	-6,5	-6,3
	<i>-5,8</i>	<i>-6,4</i>	<i>-6,1</i>	<i>-5,9</i>
500	-6,0	-4,4	-4,0	-3,8
	<i>-3,2</i>	<i>-3,9</i>	<i>-3,6</i>	<i>-3,4</i>

^a Valeurs en italique sont calculées avec BSSE. ^b Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tableau IV-15 : $\Delta_r G^\circ_T$ calculées^a pour la réaction CsBO₂ + 2 H₂O → MC2a en fonction du niveau de théorie^b

T (K)	$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ.mol ⁻¹)			
	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP/ aug-cc-pVQZ	B3LYP/CBS(aDaTaQ)
300	-49,6	-46,9	-46,3	-46,1
	<i>-44,0</i>	<i>-45,7</i>	<i>-45,3</i>	<i>-45,0</i>
320	-44,7	-42,1	-41,5	-41,2
	<i>-39,1</i>	<i>-40,8</i>	<i>-40,5</i>	<i>-40,2</i>
340	-39,9	-37,2	-36,6	-36,3
	<i>-34,3</i>	<i>-35,9</i>	<i>-35,6</i>	<i>-35,3</i>
360	-35,0	-32,3	-31,7	-31,4
	<i>-29,4</i>	<i>-31,0</i>	<i>-30,7</i>	<i>-30,4</i>
380	-30,2	-27,5	-26,9	-26,6
	<i>-24,5</i>	<i>-26,2</i>	<i>-25,9</i>	<i>-25,6</i>
400	-25,3	-22,6	-22,0	-21,7
	<i>-19,7</i>	<i>-21,4</i>	<i>-21,0</i>	<i>-20,7</i>
420	-20,5	-17,8	-17,2	-16,9
	<i>-14,9</i>	<i>-16,5</i>	<i>-16,2</i>	<i>-15,9</i>
440	-15,7	-13,0	-12,4	-12,1
	<i>-10,1</i>	<i>-11,7</i>	<i>-11,4</i>	<i>-11,1</i>
460	-10,9	-8,2	-7,6	-7,3
	<i>-5,3</i>	<i>-6,9</i>	<i>-6,6</i>	<i>-6,3</i>
480	-6,1	-3,4	-2,9	-2,5
	<i>-0,5</i>	<i>-2,2</i>	<i>-1,9</i>	<i>-1,5</i>
500	-1,4	1,3	1,9	2,2
	<i>4,2</i>	<i>2,6</i>	<i>2,9</i>	<i>3,2</i>

^a Valeurs en italique sont calculées avec BSSE. ^b Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tableau IV-16 : $\Delta_r G^\circ_T$ calculées^a pour la réaction CsBO₂ + 3 H₂O → MC3a en fonction du niveau de théorie^b

T (K)	$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ.mol ⁻¹)			
	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP/ aug-cc-pVQZ	B3LYP/CBS(aDaTaQ)
300	-59,0	-54,7	-53,9	-53,6
	<i>-50,7</i>	<i>-52,8</i>	<i>-52,4</i>	<i>-52,1</i>
320	-51,6	-47,3	-46,5	-46,2
	<i>-43,3</i>	<i>-45,4</i>	<i>-45,0</i>	<i>-44,7</i>
340	-44,3	-39,9	-39,2	-38,8
	<i>-35,9</i>	<i>-38,8</i>	<i>-37,7</i>	<i>-37,3</i>
360	-37,0	-32,6	-31,8	-31,5
	<i>-28,6</i>	<i>-30,7</i>	<i>-30,3</i>	<i>-30,0</i>
380	-29,6	-25,3	-24,5	-24,2
	<i>-21,3</i>	<i>-23,3</i>	<i>-23,0</i>	<i>-22,7</i>
400	-22,3	-18,0	-17,3	-16,9
	<i>-14,0</i>	<i>-16,1</i>	<i>-15,8</i>	<i>-15,4</i>
420	-15,1	-10,7	-10,0	-9,6
	<i>-6,7</i>	<i>-8,8</i>	<i>-8,5</i>	<i>-8,1</i>
440	-7,9	-3,5	-2,7	-2,4
	<i>0,5</i>	<i>-1,6</i>	<i>-1,2</i>	<i>-0,9</i>
460	-0,6	3,7	4,4	4,8
	<i>7,7</i>	<i>5,7</i>	<i>5,9</i>	<i>6,3</i>
480	6,6	10,9	11,6	12,0
	<i>14,9</i>	<i>12,8</i>	<i>13,1</i>	<i>13,5</i>
500	13,7	18,0	18,8	19,1
	<i>22,0</i>	<i>20,0</i>	<i>20,3</i>	<i>20,6</i>

^a Valeurs en italique sont calculées avec BSSE. ^b Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tableau IV-17 : $\Delta_r G^\circ_T$ calculées^a pour la réaction CsBO₂ + 4 H₂O → MC4a en fonction du niveau de théorie^b

T (K)	$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ.mol ⁻¹)			
	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP/ aug-cc-pVQZ	B3LYP/CBS(aDaTaQ)
300	-64,2	-59,5	-58,7	-58,3
	<i>-54,6</i>	<i>-57,4</i>	<i>-57,1</i>	<i>-56,7</i>
320	-54,7	-50,1	-49,2	-48,8
	<i>-45,1</i>	<i>-47,9</i>	<i>-47,6</i>	<i>-47,2</i>
340	-45,3	-40,6	-39,7	-39,3
	<i>-35,6</i>	<i>-38,5</i>	<i>-38,2</i>	<i>-37,8</i>
360	-35,9	-31,2	-30,3	-29,9
	<i>-26,2</i>	<i>-29,1</i>	<i>-28,8</i>	<i>-28,4</i>
380	-26,5	-21,8	-20,9	-20,5
	<i>-16,8</i>	<i>-19,7</i>	<i>-19,4</i>	<i>-19,0</i>
400	-17,1	-12,5	-11,6	-11,2
	<i>-7,5</i>	<i>-10,3</i>	<i>-10,0</i>	<i>-9,6</i>
420	-7,8	-3,1	-2,3	-1,8
	<i>1,8</i>	<i>-1,0</i>	<i>-0,7</i>	<i>-0,3</i>
440	1,4	6,1	7,0	7,4
	<i>11,1</i>	<i>8,3</i>	<i>8,6</i>	<i>9,0</i>
460	10,7	15,4	16,2	16,7
	<i>20,4</i>	<i>17,5</i>	<i>17,8</i>	<i>18,2</i>
480	19,9	24,6	25,4	25,9
	<i>29,6</i>	<i>26,7</i>	<i>27,0</i>	<i>27,4</i>
500	29,0	33,7	34,6	35,0
	<i>38,7</i>	<i>35,9</i>	<i>36,1</i>	<i>36,6</i>

^a Valeurs en italique sont calculées avec BSSE. ^b Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

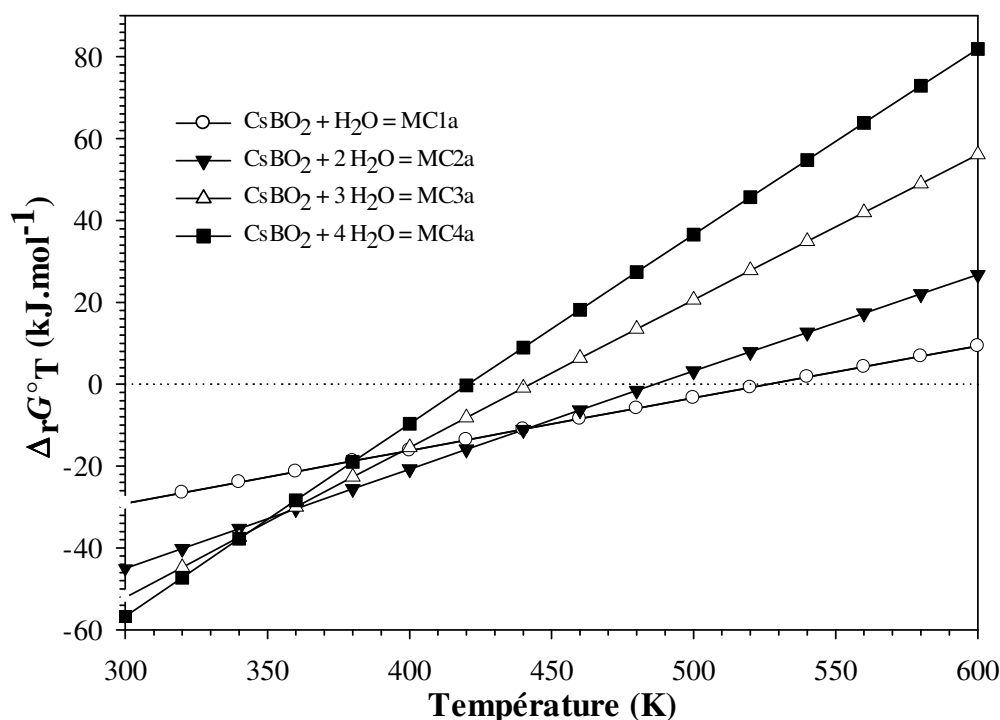


Figure IV-7 : Evolution de $\Delta_r G^\circ_T$ en fonction de la température au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ) + correction BSSE pour les 4 réactions d'hydratation totale

II-2. Réactions d'hydratation successive

Dans le cadre de ce travail, 3 réactions d'hydratation successives (hs) ont été étudiées



A partir des géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ, les valeurs de $\Delta_r G^\circ_T$ ont été calculées pour ces 3 réactions dans la gamme de température 300–500 K aux niveaux de théorie suivants : B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/aug-cc-pVQZ et B3LYP(CBS/aDaTaQ). Les valeurs (avec et sans correction BSSE) sont données dans les Tableaux IV-18 à IV-20. La Figure IV-8 représente également l'évolution de $\Delta_r G^\circ_T$ en fonction de la température au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ)//B3LYP/aug-cc-pVDZ (avec correction BSSE).

Tableau IV-18 : $\Delta_r G^\circ_T$ calculées^a pour la réaction MC1a + H₂O → MC2a en fonction du niveau de théorie^b

T (K)	$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ.mol ⁻¹)			
	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP/ aug-cc-pVQZ	B3LYP/CBS(aDaTaQ)
300	-17,9	-16,8	-16,6	-16,5
	<i>-17,8</i>	<i>-16,7</i>	<i>-16,5</i>	<i>-16,4</i>
320	-15,6	-14,5	-14,3	-14,2
	<i>-15,5</i>	<i>-14,4</i>	<i>-14,2</i>	<i>-14,1</i>
340	-13,3	-12,2	-12,0	-11,9
	<i>-13,3</i>	<i>-12,1</i>	<i>-11,9</i>	<i>-11,9</i>
360	-11,0	-9,9	-9,7	-9,7
	<i>-11,0</i>	<i>-9,8</i>	<i>-9,7</i>	<i>-9,6</i>
380	-8,8	-7,7	-7,5	-7,4
	<i>-8,7</i>	<i>-7,5</i>	<i>-7,4</i>	<i>-7,3</i>
400	-6,5	-5,4	-5,2	-5,1
	<i>-6,5</i>	<i>-5,3</i>	<i>-5,1</i>	<i>-5,1</i>
420	-4,3	-3,1	-3,0	-2,9
	<i>-4,2</i>	<i>-3,0</i>	<i>-2,9</i>	<i>-2,8</i>
440	-2,0	-0,9	-0,7	-0,7
	<i>-2,0</i>	<i>-0,8</i>	<i>-0,7</i>	<i>-0,6</i>
460	0,2	1,3	1,5	1,6
	<i>0,3</i>	<i>1,4</i>	<i>1,6</i>	<i>1,6</i>
480	2,4	3,5	3,7	3,8
	<i>2,5</i>	<i>3,6</i>	<i>3,8</i>	<i>3,9</i>
500	4,6	5,7	5,9	6,0
	<i>4,7</i>	<i>5,8</i>	<i>6,0</i>	<i>6,1</i>

^a Valeurs en italique sont calculées avec BSSE. ^b Géométries optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tableau IV-19 : $\Delta_r G^\circ_T$ calculées^a pour la réaction MC2a + H₂O → MC3a en fonction du niveau de théorie^b

T (K)	$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ.mol ⁻¹)			
	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP/ aug-cc-pVQZ	B3LYP/CBS(aDaTaQ)
300	-9,4	-7,7	-7,6	-7,5
	-9,2	-7,7	-7,5	-7,5
320	-6,9	-5,2	-5,1	-5,0
	-6,7	-5,2	-5,0	-5,0
340	-4,4	-2,8	-2,6	-2,5
	-4,2	-2,7	-2,5	-2,5
360	-1,9	-0,3	-0,1	-0,1
	-1,7	-0,2	-0,1	0,0
380	0,5	2,2	2,3	2,4
	0,7	2,3	2,4	2,5
400	3,0	4,6	4,8	4,8
	3,2	4,7	4,9	4,9
420	5,4	7,1	7,2	7,3
	5,6	7,2	7,3	7,4
440	7,8	9,5	9,7	9,7
	8,0	9,6	9,7	9,8
460	10,3	11,9	12,1	12,1
	10,5	12,0	12,1	12,2
480	12,7	14,3	14,5	14,5
	12,9	14,4	14,6	14,6
500	15,1	16,7	16,9	16,9
	15,3	16,8	17,0	17,0

Tableau IV-20 : $\Delta_r G^\circ_T$ calculées^a pour la réaction MC3a + H₂O → MC4a en fonction du niveau de théorie^b

T (K)	$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ.mol ⁻¹)			
	B3LYP/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP/ aug-cc-pVQZ	B3LYP/CBS(aDaTaQ)
300	-5,2	-4,9	-4,7	-4,7
	-5,8	-5,1	-5,0	-4,9
320	-3,1	-2,8	-2,6	-2,6
	-3,7	-3,0	-2,9	-2,8
340	-1,0	-0,7	-0,6	-0,5
	-1,6	-0,9	-0,8	-0,7
360	1,1	1,4	1,5	1,6
	0,4	1,1	1,3	1,4
380	3,2	3,5	3,6	3,7
	2,5	3,2	3,4	3,4
400	5,2	5,5	5,7	5,7
	4,6	5,3	5,4	5,5
420	7,3	7,6	7,7	7,8
	6,6	7,3	7,5	7,5
440	9,3	9,6	9,7	9,8
	8,7	9,4	9,5	9,6
460	11,3	11,7	11,8	11,9
	10,7	11,4	11,5	11,6
480	13,3	13,7	13,8	13,9
	12,7	13,4	13,6	13,6
500	15,4	15,7	15,8	15,9
	14,7	15,4	15,6	15,6

Influence de la taille de la base d'orbitales atomiques

La taille de la base d'orbitales atomiques a une influence modérée sur les valeurs calculées de $\Delta_r G^\circ_T$ des 3 réactions d'hydratation successive. Le fait d'augmenter la taille de la base d'orbitales atomiques de aug-cc-pVDZ à aug-cc-pVTZ change les valeurs calculées sans correction BSSE de +1,1, +1,7 et +0,3 kJ.mol⁻¹ pour les réactions (hs1), (hs2) et (hs3) respectivement. La prise en compte de la correction BSSE tend à modifier les valeurs de $\Delta_r G^\circ_T$ de +1,1, +1,5 et +0,7 kJ.mol⁻¹. Des tendances moins marquées sont observées lorsque l'on passe de aug-cc-pVTZ à aug-cc-pVQZ avec des variations sur les valeurs de $\Delta_r G^\circ_T$ inférieures à 1 kJ.mol⁻¹ (avec et sans corrections BSSE). Les valeurs calculées avec la méthode CBS(aDaTaQ) sont également très proches de celles obtenues avec la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ.

Influence de la température sur les réactions d'hydratation totale

Comme le montre la Figure IV-8, la température d'équilibre varie en fonction du nombre de molécules d'eau. Ainsi, nous estimons que les températures d'équilibre sont voisines d'environ 440, 360 et 350 K pour les réactions d'hydratation successive d'agrégats de type CsBO₂(H₂O)_n avec $n = 1, 2$ et 3 . Etant donné que les valeurs de $\Delta_r G^\circ_T$ sont négatives pour $T < T_{eq}$, ceci implique que les agrégats ayant le plus grand nombre de molécules d'eau dans leur structure seront d'autant moins stables quand la température augmente. On observe donc un phénomène de déshydratation successive lorsqu'on passe de 300 à 500 K jusqu'à finalement obtenir la forme non hydratée de CsBO₂ pour des températures supérieures à 550 K.

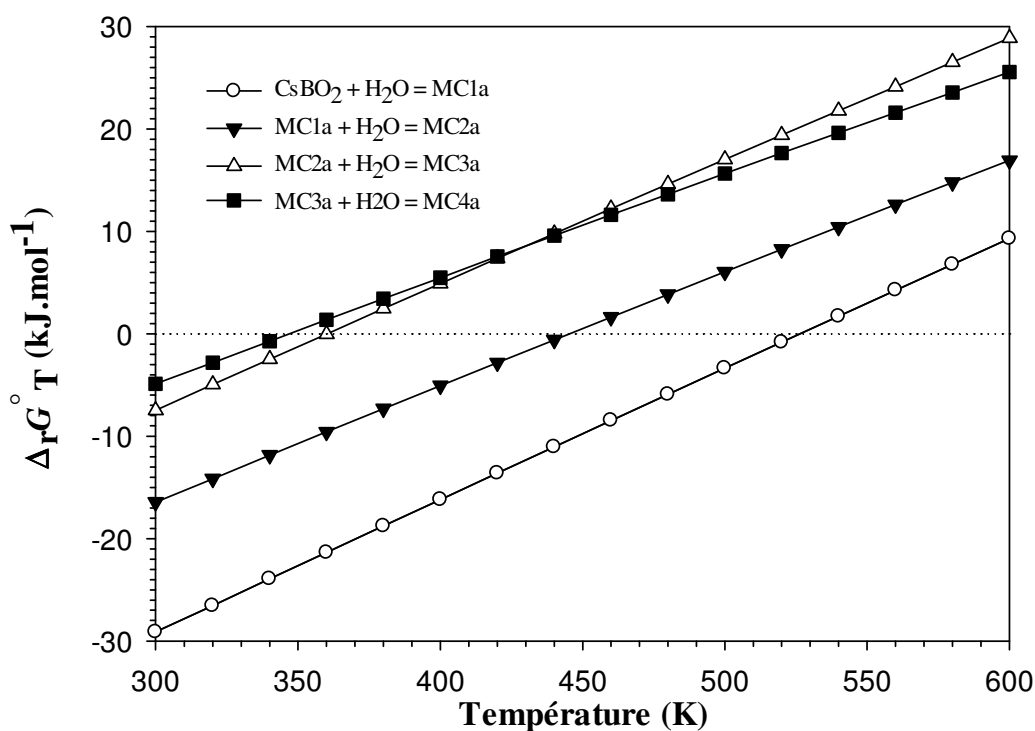


Figure IV-8 : Evolution de $\Delta_r G^\circ_T$ en fonction de la température au niveau de théorie B3LYP/CBS(aDaTaQ) + correction BSSE pour les 3 réactions d'hydratation successive

III- Conclusions

La recherche structurale mise en œuvre dans le cadre de l'étude du processus de microsolvatation du métaborate de césium a permis de mettre à jour au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ 54 complexes moléculaires répartis en 4 familles qui dépendent du degré de solvatation de CsBO₂ comportant de 1 à 4 molécules d'eau. Les énergies potentielles ont été ensuite calculées aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ (n = D, T, Q) permettant ainsi d'obtenir la valeur CBS(aDaTaQ) par la relation de Peterson. La stabilité thermodynamique de chaque agrégat a été examinée à partir des valeurs calculées d'enthalpie libre.

Deux types de réactions d'hydratation ont été étudiées (totale et successive) en prenant en compte le complexe moléculaire le plus stable, à savoir MC1a, MC2a, MC3a et MC4a. Des corrections BSSE ont été estimées pour ces deux types de réactions en utilisant la méthode counterpoise. Les résultats obtenus montrent que les formes hydratées de CsBO₂

n'existent que pour $T < 550$ K avec une déshydratation successive lorsqu'on passe de 300 à 500 K. Des résultats similaires ont été obtenus par Sudolská et al. [6] sur les agrégats de Cs, CsOH et CsI avec une et deux molécules d'eau.

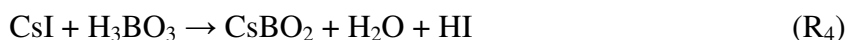
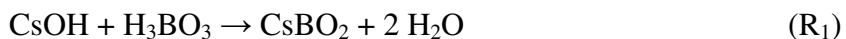
IV- Références

- [1] S. Odde, C. Pak, H.M. Lee, K.S. Kim, B.J. Mhin, J. Chem. Phys., 121 (2004) 204.
- [2] F. Yang, C. Min, K. Xiang-Yu, X. Hong-Guang, Z. Wei-Jun, Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 15865.
- [3] P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, J. Chem. Phys., 108 (1998) 2314.
- [4] J. Pfaendtner, X. Yu, L. Broadbelt, Theor. Chem. Acc., 118 (2007) 881.
- [5] G. Schaftenaar, J.H. Noordik, J. Comput.-Aided Mol. Design, 14 (2000) 123.
- [6] M. Sudolská, L. Cantrel, Š. Budzák, I. Černušák, J.Nucl.Mat. (sous presse).

CHAPITRE V

ETUDE DU MÉCANISME DE FORMATION DE CsBO_2

Lors des deux chapitres précédents, nous avons décrit les structures et les propriétés thermochimiques relatives aux espèces de type Cs_xB_yO_z puis étudié le processus de microsolvatation du métaborate de césium (CsBO₂). Deux réactions permettent de former ce composé dans un REP :



Afin de mieux comprendre le rôle joué par ces deux réactions dans le cas d'un AG, il est nécessaire de déterminer les mécanismes réactionnels en localisant les différents points stationnaires sur la SEP, à savoir :

- des états de transition correspondant à des points selles sur la SEP et caractérisés par la présence d'une fréquence vibrationnelle imaginaire,
- des complexes moléculaires correspondant à des minima sur la SEP et ne possédant que des fréquences vibrationnelles réelles.

Dans une réaction, nous passons des réactifs aux produits par une chaîne mettant en jeu des intermédiaires réactionnels tels que les complexes moléculaires (MC) reliés les uns aux autres par des états de transition (TS). En chimie quantique, il est possible de déterminer à quels minima chaque état de transition est relié. Pour cela, un calcul est réalisé en utilisant l'algorithme IRC.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode MP2 associée à la base d'orbitales atomiques 6-31G(d,p) (atomes de H, B et O), ECP46MDF[8s,8p,5d,3f,2g] pour l'atome de césium et la base "all-electron" SV4P pour l'atome d'iode. Cette méthode a été retenue du fait qu'elle permet de déterminer en général assez bien les structures des états de transition ce qui n'est pas toujours le cas des méthodes DFT telles que B3LYP par exemple. Enfin, nous avons choisi d'utiliser des bases d'orbitales atomiques type Pople plutôt que celles du type cc-pVTZ et aug-cc-pVTZ développées par Dunning car elles permettent de traiter des systèmes électroniques ayant quelques atomes lourds de plus ; cela est particulièrement adapté lorsque l'on veut utiliser la méthode CCSD(T) pour le calcul de l'énergie potentielle.

Le calcul des énergies potentielles a été ensuite effectué en utilisant la méthodologie "Dual-Level" (voir chapitre II) aux niveaux de théorie suivants :

- CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p),
- CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p),

- CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p).

Dans ces calculs, les bases d'orbitales atomiques "all-electron" développées par Glukhovtsev et al. ont été utilisées pour l'atome d'iode.

I- Etude de la réaction CsOH + H₃BO₃ → CsBO₂ + 2 H₂O

L'étude du mécanisme (R₁) concerne la réactivité entre l'hydroxyde de césium CsOH et l'acide borique H₃BO₃.

I-1. Structures des réactifs

CsOH est une molécule linéaire dont la représentation est donnée sur la Figure V-1. Un bon accord est observé entre les valeurs calculées des paramètres géométriques au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p) et celles tirées de la littérature (Tableau V-1).

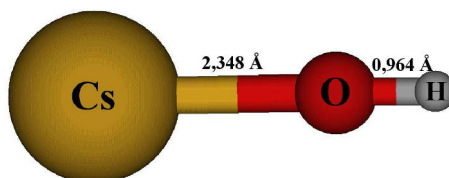


Figure V-1 : Représentation schématique de la structure de CsOH

Tableau V-1 : Paramètres géométriques de CsOH calculés au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p). Comparaison avec les données de la littérature.

Paramètre géométrique	Ce travail	NIST-JANAF [1]	Cordfunke et Konings [2]	Gurvich et al. [3]
$r(\text{Cs-O}), \text{Å}$	2,348	2,391	2,395	2,403
$r(\text{O-H}), \text{Å}$	0,964	0,96	0,92	0,920
$\theta(\text{CsOH}), ^\circ$	180,0	180,0	180,0	180,0

Les Figures V-2 et V-3 présentent les structures des deux conformères les plus stables de l'acide orthoborique optimisées au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p). A ce niveau de théorie, le conformère ayant l'énergie potentielle la plus négative (Figure V-2) forme une géométrie en forme de triskelion de symétrie C_{3h}. La principale différence de structure entre ces deux conformères se situe au niveau de l'angle dièdre H₁O₁BO₂ avec des valeurs de 180 et 0° pour les conformères 1 et 2.

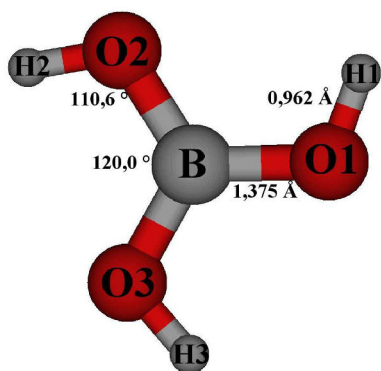


Figure V-2 : Représentation schématique du conformère 1 de H₃BO₃

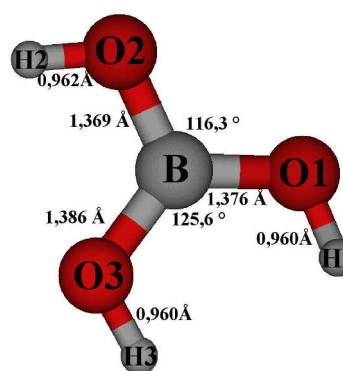


Figure V-3 : Représentation schématique du conformère 2 de H₃BO₃

Les valeurs des paramètres géométriques calculées pour le conformère 1 sont rassemblées dans le Tableau V-2. Elles sont comparées aux données disponibles dans la littérature. L'examen du Tableau V-2 montre un bon accord entre ces différentes valeurs.

Tableau V-2 : Paramètres géométriques du conformère 1 de H₃BO₃ calculés au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p). Comparaison avec les données de la littérature.

Paramètre géométrique	Ce travail	Politzer et al. ^a [4]	Grant et Dixon ^b [5]
$r(\text{B-O}), \text{Å}$	1,375	1,367 (1,372)	1,3745
$r(\text{H-O}), \text{Å}$	0,962	0,959 (0,964)	0,9614
$\theta(\text{OBO}), ^\circ$	120,0	120,0 (120,0)	120,0
$\theta(\text{HOB}), ^\circ$	110,6	113,0 (110,0)	111,5

^a Valeurs calculées au niveau de théorie B3PW91/6-311+G(2df,2pd) et CBS-Q (entre parenthèses). ^b Valeurs calculées au niveau de théorie MP2/aug-cc-pVTZ.

Ces deux conformères sont liés par un état de transition conformationnel caractérisé par une fréquence imaginaire de 484i cm⁻¹ correspondant à la rotation de la liaison O₁-H₁ autour de l'axe formé par la liaison B-O₁ dont la structure est représentée sur la Figure V-4.

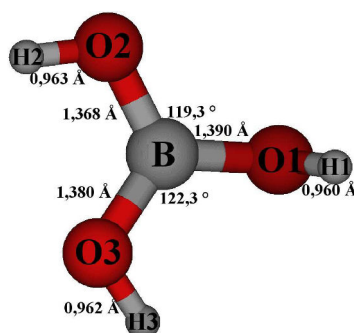


Figure V-4 : Représentation schématique de la structure de l'état de transition de rotation de H₃BO₃

I-2. Exploration de la SEP

L'exploration de la SEP de la réaction mettant en jeu CsOH et H₃BO₃ a permis à ce jour de déterminer 3 chemins réactionnels impliquant 6 états de transitions et 9 complexes moléculaires.

I-2.1. Etude du chemin réactionnel 1

L'initiation de ce chemin réactionnel se fait par l'addition des deux réactifs CsOH et H₃BO₃ menant à la formation du complexe moléculaire MC1a dont la structure est représentée sur la Figure V-5. Aucun état de transition n'a été localisé sur la SEP entre les réactifs et MC1a.

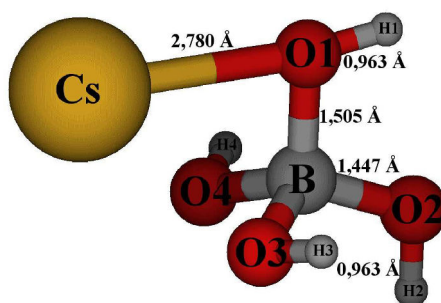


Figure V-5 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC1a

Les deux réactifs ont subi des modifications importantes pour aboutir à MC1a telles que la perte de linéarité de CsOH ($\theta(\text{CsO}_1\text{H}_1) = 167,2^\circ$ dans MC1a) et la perte de la planéité du fragment H₃BO₃. Dans le complexe moléculaire MC1a, la longueur de la liaison B–O₁ en cours de formation vaut 1,505 Å. L'interaction moléculaire due à l'addition des deux réactifs mène également à une rotation de la liaison O₂–H₂ dans un plan perpendiculaire à celui des deux autres liaisons O–H de H₃BO₃. Cette liaison forme alors avec la liaison B–O₁, un angle dièdre estimé à 178,8°.

Le complexe MC1a est relié au complexe MC1b par l'intermédiaire de l'état de transition TS1b (Figure V-6). Cet état de transition est caractérisé par une fréquence imaginaire de 1081i cm⁻¹ correspondant au transfert de l'hydrogène H₁ sur l'atome d'oxygène O₂. L'atome d'hydrogène H₁ est aussi séparé des atomes O₁ et O₂ d'une distance estimée respectivement à 1,360 et 1,132 Å. Ce transfert s'accompagne notamment d'un étirement d'environ 0,3 Å de la liaison B–O₂. Lors du passage du complexe MC1a au complexe MC1b, l'orientation des liaisons O–H reliées à l'atome de bore continue d'être modifiée. Ainsi, les

liaisons O₃–H₃ et O₄–H₄ s'alignent avec la liaison B–O₁ et forment des angles dièdres H₃O₃BO₁ et H₄O₄BO₁ dont les valeurs valent respectivement 170,8 et 168,9°. L'étirement de la liaison B–O₂ dans l'état de transition TS1a conduit à une élimination d'une première molécule d'eau dans le complexe moléculaire MC1b (Figure V-7).

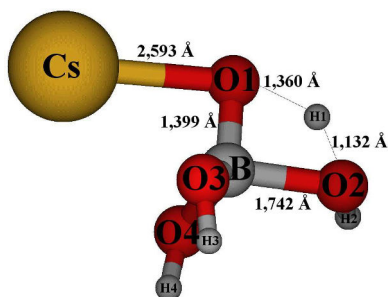


Figure V-6 : Représentation schématique de l'état de transition TS1a

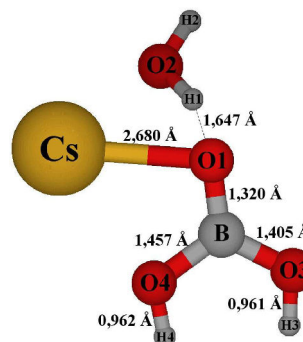


Figure V-7 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC1b

Cette molécule d'eau reste cependant liée à l'autre fragment du complexe par une liaison de type hydrogène reliant les atomes H₁ et O₁ dont la longueur est estimée à 1,647 Å. Le complexe moléculaire MC1b possède une structure plane et ses 2 liaisons O–H reliées à l'atome de bore sont parallèles. Cette particularité permettra, comme nous le verrons, de le séparer de son isomère que nous rencontrerons dans l'étude de la deuxième voie réactionnelle.

La position de ces deux liaisons O–H permet de favoriser le transfert de l'hydrogène H₃ vers l'atome O₄. Ce transfert est caractérisé par la structure de l'état de transition TS1b (Figure V-8) avec une fréquence imaginaire de 548i cm⁻¹ menant à l'étirement de la liaison B–O₄. Tout comme dans le complexe MC1b, cela conduit à l'élimination d'une deuxième molécule d'eau dans le complexe MC1c (Figure V-9). Les molécules d'eau sont placées de part et d'autre de l'atome de césium et sont symétriques l'une de l'autre par rapport au plan contenant la liaison Cs–B et perpendiculaire à celui de CsBO₂. Elles sont reliées aux oxygènes du fragment CsBO₂ par une liaison faible dont les longueurs de liaison H₃–O₃ et H₁–O₁ sont égales à 1,744 et 1,743 Å.

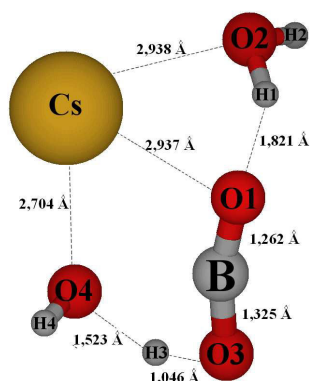


Figure V-8 : Représentation schématique de l'état de transition TS1b

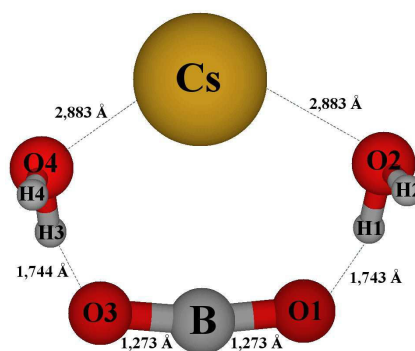


Figure V-9 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC1c

I-2.2. Etude du chemin réactionnel 2

Les deux réactifs réagissent également par l'addition de l'atome d'oxygène O₁ de CsOH sur l'atome de bore de H₃BO₃ menant à la formation du complexe moléculaire MC2a dont la structure est représentée sur la Figure V-10. Aucun état de transition n'a été localisé sur la SEP entre les réactifs et MC2a.

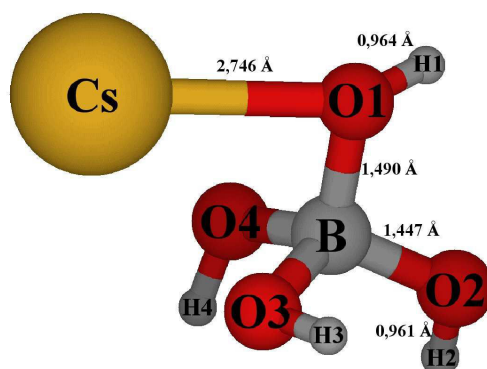


Figure V-10 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC2a

La structure de MC2a a des similitudes avec celle du complexe moléculaire MC1a. Mais la grande différence entre ces deux complexes réside dans la position de la liaison O₄-H₄ qui est presque parallèle aux liaisons O₂-H₂ et B-O₁. La liaison O₄-H₄ forme avec cette dernière un angle dièdre H₄O₄BO₁ dont la valeur est estimée à 165,4°. Celle-ci diffère d'une centaine de degrés par rapport à l'angle dièdre dans MC1a.

Ce complexe évolue rapidement par transfert de l'atome d'hydrogène H₁ de l'atome O₁ vers l'oxygène O₂. Ce transfert est caractérisé par l'état de transition TS2a (Figure V-11) avec une fréquence imaginaire de 1127i cm⁻¹. Dans cet état de transition, l'atome H₁ se retrouve environ à mi-distance des deux atomes O₁ et O₂. Les longueurs des liaisons H₁-O₁ et

H₁-O₂ sont estimées respectivement à 1,336 et 1,339 Å. La structure de TS2a montre également un allongement de la liaison B-O₂ de 0,303 Å. Cet allongement provoque, après le transfert d'hydrogène, une élimination d'une molécule d'eau et la formation du complexe MC2b (Figure V-12).

Le complexe moléculaire MC2b est caractérisé par la formation de deux fragments :

- le petit fragment correspond à la molécule d'eau ;
- le grand fragment correspond à l'autre partie du complexe dont la structure est devenue plane. Celui-ci est relié par son atome d'oxygène O₁ à l'hydrogène H₁ de la molécule d'eau par une liaison faible de longueur estimée à 1,659 Å.

La structure du complexe MC2b est très proche de celle de MC1b. Comme tous les points stationnaires de cette voie réactionnelle, la position des groupements hydroxyles constitue la grande différence structurale. Ainsi, la liaison O₃-H₃ forme avec B-O₁ un angle dièdre dont la valeur se positionne à environ 180° par rapport au complexe MC2b.

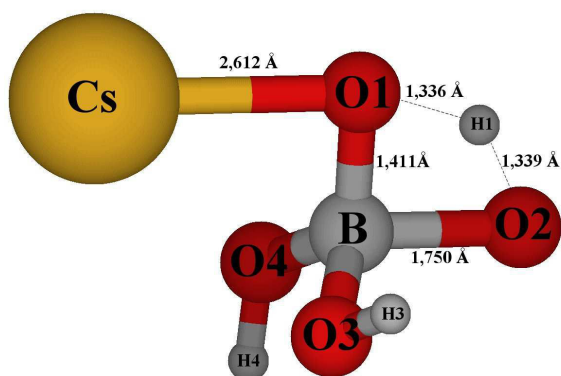


Figure V-11 : Représentation schématique de l'état de transition TS2a

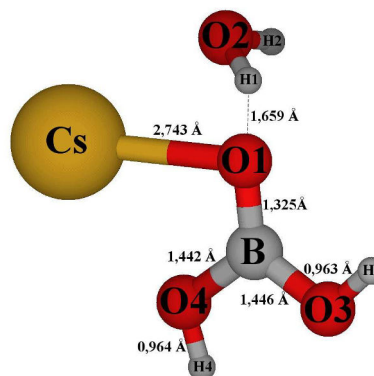


Figure V-12 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC2b

La réaction se poursuit par le transfert de l'hydrogène H₄ de l'oxygène O₄ vers O₃. Ce transfert est caractérisé par l'état de transition TS2b (Figure V-13) avec une fréquence imaginaire de 1247i cm⁻¹. La structure de cet état de transition montre une séparation de l'hydrogène H₄ des deux atomes d'oxygène O₃ et O₄ de 1,138 et 1,353 Å respectivement. L'atome de césium commence également à migrer et se retrouve presque à mi-distance des deux oxygènes O₁ et O₄ avec des interactions de type Van der Waals de longueurs Cs-O₁ et Cs-O₄ estimées respectivement à 2,927 et 2,783 Å. La liaison B-O₃ s'allonge de 0,224 Å et mène à l'élimination d'une deuxième molécule d'eau et la formation du complexe

moléculaire MC2c (Figure V-14). Au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p), MC2c est identique à MC1c.

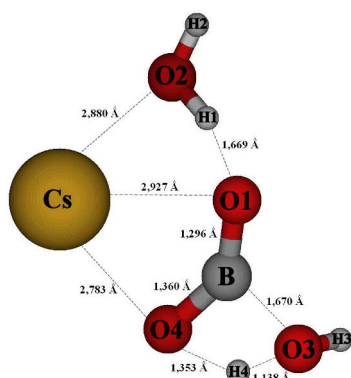


Figure V-13 : Représentation schématique de l'état de transition TS2b

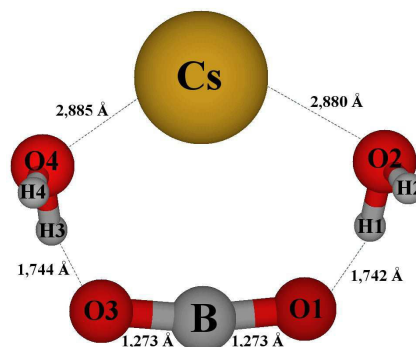


Figure V-14 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC2c

I-2.3. Etude du chemin réactionnel 3

L'initiation de ce chemin réactionnel se fait par l'addition des deux réactifs CsOH et H₃BO₃ menant à la formation du complexe moléculaire MC3a dont la structure est représentée sur la Figure V-15. On peut noter cependant que le fragment H₃BO₃ ressemble au conformère 2 de H₃BO₃. Aucun état de transition n'a été localisé sur la SEP entre les réactifs et MC3a.

Les deux molécules sont liées l'une à l'autre par deux liaisons hydrogènes unissant les deux atomes d'hydrogène H₂ et H₃ de H₃BO₃ à l'atome d'oxygène O₁ de CsOH; leurs longueurs de liaison H₂-O₁ et H₃-O₁ sont estimées respectivement à 1,612 et 1,662 Å. Lors de la formation du complexe MC3a, comme pour les autres voies réactionnelles, CsOH perd sa linéarité et présente alors un angle de valence d'environ 161°; la structure du fragment H₃BO₃ reste quant à elle plane.

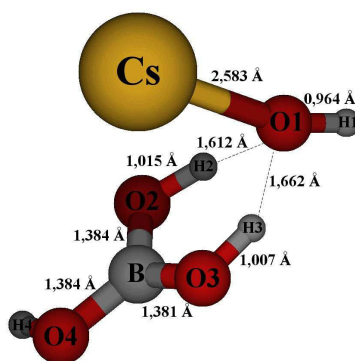


Figure V-15 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC3a

Le complexe MC3a évolue en transférant son hydrogène H₂ à l'atome d'oxygène O₁. Ce transfert est caractérisé par l'état de transition TS3a (Figure V-16) ayant une fréquence imaginaire de 577i cm⁻¹. Dans la structure de TS3a, H₂ est distant des atomes O₁ et O₂ de 1,237 et 1,189 Å, respectivement. Un allongement de la liaison Cs-O₁ d'environ 0,1 Å est également observé ; il se poursuit d'environ 0,2 Å lorsque le complexe MC3b (Figure V-17) est atteint sur la SEP.

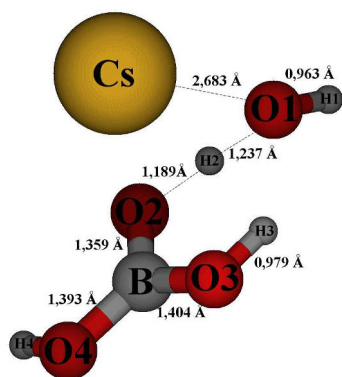


Figure V-16 : Représentation schématique de l'état de transition TS3a

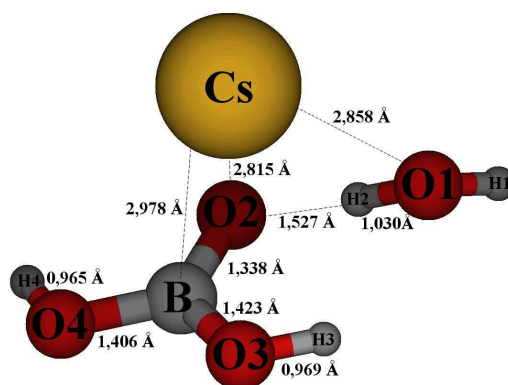


Figure V-17 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC3b

Dans le complexe MC3b, l'atome de césium se trouve à mi-distance de l'atome de bore et des oxygènes O₁ et O₂. Le transfert de l'hydrogène H₂ effectué lors de l'état de transition TS3a a mené dans ce complexe à l'élimination d'une molécule d'eau. Celle-ci reste cependant liée au césium et à l'oxygène O₂ avec ses atomes O₁ et H₂ par deux liaisons hydrogène de longueurs estimées à 2,858 et 1,527 Å respectivement.

Après l'élimination de la molécule d'eau caractérisant le complexe MC3b, l'hydrogène H₄ est à son tour transféré de l'atome O₄ vers l'oxygène O₂ via l'état de transition TS3b (Figure V-18) dont la fréquence imaginaire est de 1690i cm⁻¹. Il est distant de ces deux oxygènes d'une distance estimée à 1,274 et 1,294 Å respectivement. Dans cet état de transition, le césium continue à migrer et se lie avec O₄ pour former avec cet oxygène une liaison de longueur estimée à 2,758 Å. La longueur de cette liaison diminue jusqu'à atteindre la valeur de 2,657 Å dans le complexe moléculaire MC3c.

La structure géométrique du complexe MC3c ressemble à celui de MC2b (Figure V-19). Par contre l'atome de césium dans MC3c n'est pas dans le plan du fragment principal et le fragment H₂O n'est pas relié au même atome d'oxygène que l'atome de césium. Le fragment H₂O forme une liaison hydrogène de longueur 1,999 Å entre son atome d'hydrogène H₂ et l'atome d'oxygène O₂ du fragment principal de MC3c.

A partir du complexe moléculaire MC3c, nous n'avons à ce jour pas localisé de structure correspondant à l'élimination d'une deuxième molécule d'eau conduisant à un complexe moléculaire côté produits (CsBO₂ + 2 H₂O).

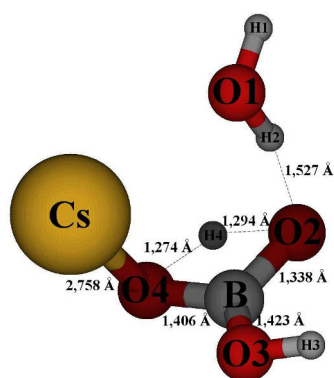


Figure V-18 : Représentation schématique de l'état de transition TS3b

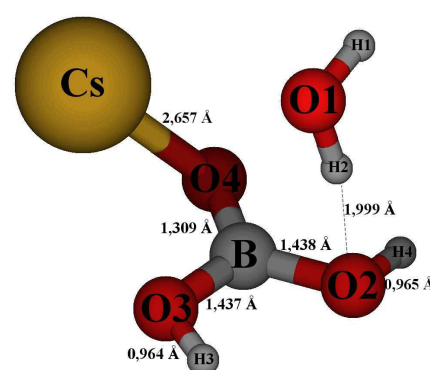


Figure V-19 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC3c

I-3. Etude énergétique

A partir des propriétés moléculaires de chaque point stationnaire, nous avons calculé les fréquences vibrationnelles et ajustées celles-ci d'un facteur égal à 0,937 ce qui nous a permis d'obtenir l'énergie du point-zéro ajustée, notée ZPE. En combinant la valeur de l'énergie potentielle obtenue à chaque niveau de théorie avec celle du ZPE, nous obtenons pour chaque espèce l'enthalpie à 0 K, notée H_{0K} .

Ces valeurs permettent de calculer

- soit les barrières énergétiques E_0 permettant de passer d'un réactif au produit via un état de transition,
- soit l'enthalpie standard de réaction à 0 K (notée $\Delta_r H_{0K}$),
- soit les variations d'enthalpie relatives à 0 K de chaque complexe moléculaire ou état de transition par rapport aux réactifs (notées ΔH_{0K}).

Le Tableau V-3 rassemble les valeurs calculées de $\Delta_r H_{0K}$ et $\Delta_r H_{298K}$ pour la réaction $\text{CsOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsBO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ainsi que la valeur à 298 K ayant été obtenue à partir des enthalpies standard de formation à 298 K tirées de la littérature.

Tableau V-3 : Enthalpies standard de la réaction $\text{CsOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsBO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 0 et 298 K à différents niveaux de théorie

Niveau de théorie	$\Delta_r H_{0K}$	$\Delta_r H_{298K}$
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	85,8	95,6
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	88,1	97,8
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	59,6	69,4
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	63,9	73,7
<i>Littérature</i>		81,2 ^a

^a $\Delta_f H_{298K}^\circ(\text{CsOH}) = -252,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6]; $\Delta_f H_{298K}^\circ(\text{H}_3\text{BO}_3) = -1003,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5]; $\Delta_f H_{298K}^\circ(\text{CsBO}_2) = -691,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [ce travail]; $\Delta_f H_{298K}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1].

L'examen du Tableau V-3 montre que quelque soit le niveau théorie utilisé, la réaction est endothermique. En utilisant la méthode CCSD(T) associée à une base d'orbitales atomiques de type triple-zeta comportant des fonctions diffuses sur les atomes lourds et les atomes d'hydrogène, les valeurs calculées de $\Delta_r H_{0K}$ et $\Delta_r H_{298K}$ diminuent d'environ 28 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à celle calculée avec la méthode CCSD(T) et la base 6-31G(d,p). L'ajout de fonctions de polarisation de type d et f pour les atomes lourds et de type p pour les atomes d'hydrogène change modérément les valeurs calculées de l'enthalpie de réaction (environ 4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Un accord raisonnable est observé entre la valeur calculée de $\Delta_r H_{298K}$ au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p) et celle de la littérature.

Le Tableau V-4 rassemble les valeurs calculées de la variation d'enthalpie relative à 0 K (ΔH_{0K}) de chaque point stationnaire localisé sur la SEP par rapport aux réactifs (CsOH et H₃BO₃) à différents niveaux de théorie.

La taille de la base d'orbitales atomiques a une influence sur les valeurs calculées de ΔH_{0K} des différents points stationnaires (complexes moléculaires et états de transition).

Le fait d'augmenter la taille de la base d'orbitales atomiques de 6-31G(d,p) à 6-311++G(d,p) change les valeurs calculées de ΔH_{0K} :

- de -1,9, +6,3, -5,2, -2,5 et +0,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour MC1a, TS1a, MC1b, TS1b et MC1c respectivement,

- de -1,3, +9,7, -2,0, +1,4 et +1,0 kJ.mol⁻¹ pour MC2a, TS2a, MC2b, TS2b et MC2c respectivement,
- de +5,9, +7,1, +9,2, +9,2 et +3,7 kJ.mol⁻¹ pour MC3a, TS3a, MC3b, TS3b et MC3c respectivement.

Tableau V-4 : Enthalpies relatives à 0 K calculées à différents niveaux de théorie pour les 3 chemins réactionnels de la réaction CsOH + H₃BO₃ → CsBO₂ + 2 H₂O

Niveau de théorie	ΔH_{0K} (kJ.mol ⁻¹)				
Chemin réactionnel 1	MC1a	TS1a	MC1b	TS1b	MC1c
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-148,9	12,3	-110,1	15,1	-84,3
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-150,1	17,7	-109,1	21,1	-78,4
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-152,0	24,0	-114,3	18,6	-77,7
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	-145,5	27,0	-110,1	33,5	-61,7
Chemin réactionnel 2	MC2a	TS2a	MC2b	TS2b	MC2c
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-145,7	-7,0	-139,1	35,1	-84,3
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-147,3	-1,4	-137,6	44,1	-83,3
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-148,6	8,3	-139,6	45,5	-82,3
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	-141,0	11,6	-132,2	51,7	-81,3
Chemin réactionnel 3	MC3a	TS3a	MC3b	TS3b	MC3c
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-114,4	-117,6	-116,6	7,5	-109,8
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-111,4	-112,9	-114,0	16,8	-109,2
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-105,5	-105,8	-104,8	26,0	-105,5
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	-103,8	-102,4	-100,6	55,4	-95,8

Des variations plus ou moins importantes sont observées lorsque l'on ajoute des fonctions de polarisation sur les atomes lourds et les atomes d'hydrogène avec des changements sur les valeurs de ΔH_{0K} :

- de +6,5, +3,0, +4,2, +14,9 et +16,0 kJ.mol⁻¹ pour MC1a, TS1a, MC1b, TS1b et MC1c respectivement,
- de +7,6, +3,3, +7,4, +6,2 et +1,0 kJ.mol⁻¹ pour MC2a, TS2a, MC2b, TS2b et MC2c respectivement,
- de +1,7, +3,4, +4,2, +29,4 et +9,7 kJ.mol⁻¹ pour MC3a, TS3a, MC3b, TS3b et MC3c respectivement.

Cela a pour conséquence de déstabiliser les complexes moléculaires et stabiliser les états de transition.

Les Figures V-20 à V-22 présentent les diagrammes énergétiques des 3 chemins réactionnels calculés au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p).

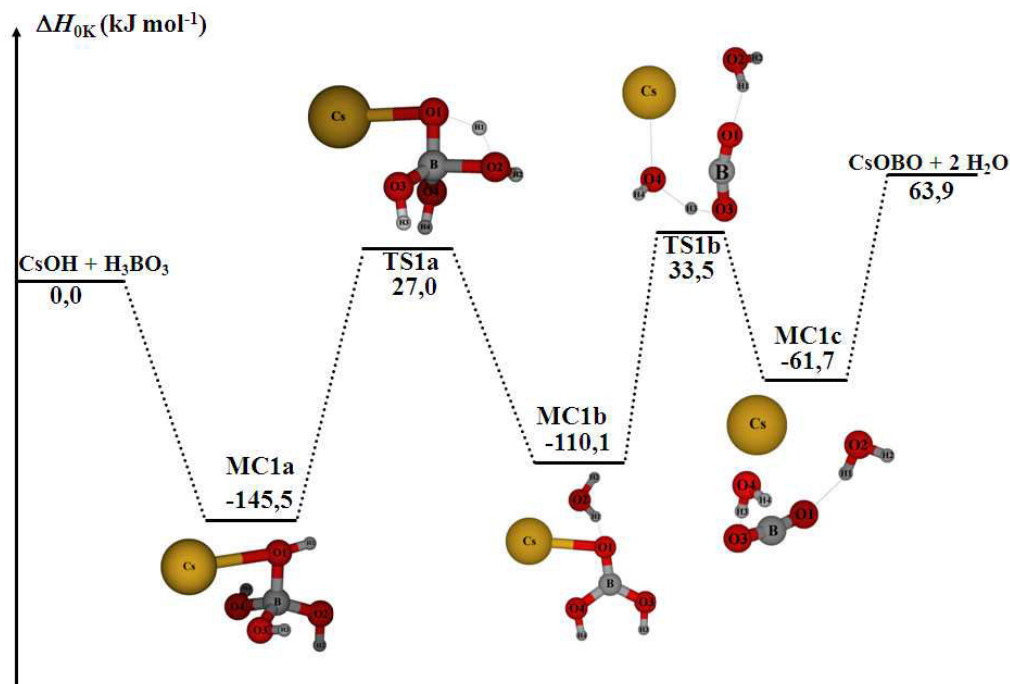


Figure V-20 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel 1 calculé au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)

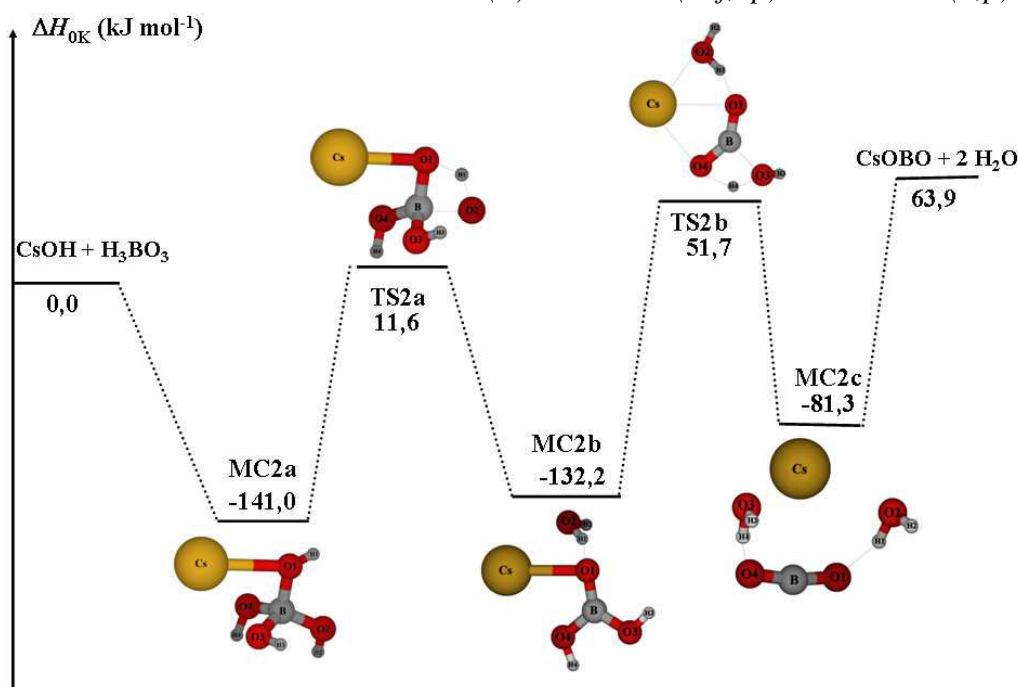


Figure V-21 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel 2 calculé au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)

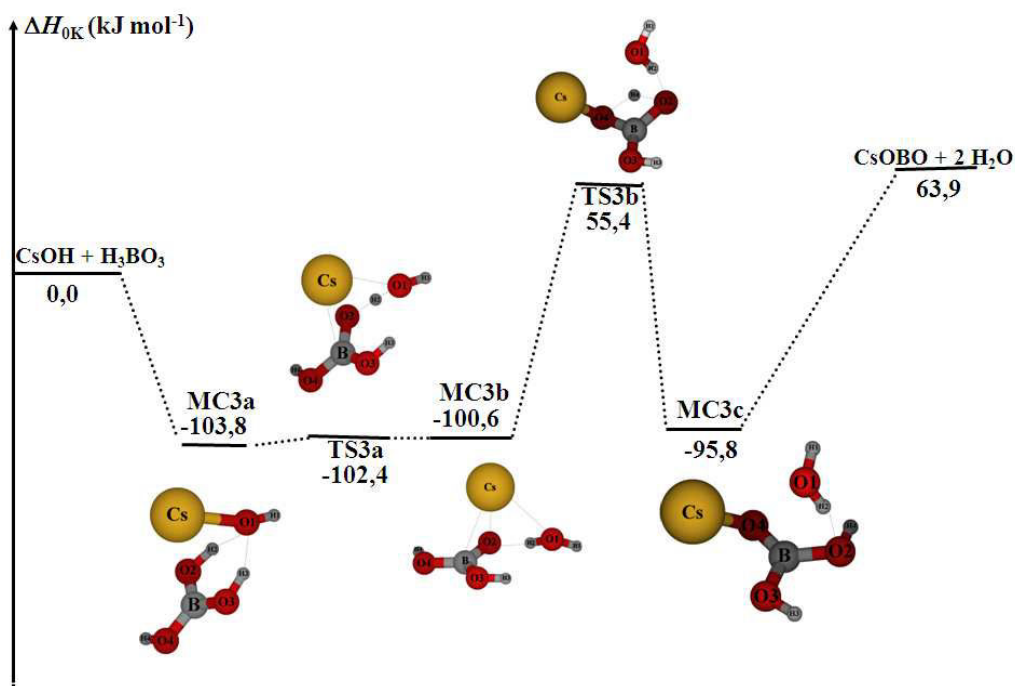


Figure V-22 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel 3 calculé au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)

Si on examine l'ensemble de ces trois chemins réactionnels, on constate des grandes similitudes, à savoir que la réaction de CsOH avec H₃BO₃ n'est pas une réaction élémentaire. Elle s'effectue en de nombreuses étapes mettant en jeu plusieurs complexes moléculaires et états de transition.

Pour chaque chemin réactionnel, l'étape limitante peut être assimilée au passage de la barrière énergétique liée aux états de transition TS1b, TS2b et TS3b dont les valeurs de E_0 sont respectivement de 33,5, 51,7 et 55,4 kJ.mol⁻¹ au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p). Toutefois, on peut noter que pour le chemin réactionnel 3, la dernière étape du mécanisme permettant d'éliminer une deuxième molécule d'eau n'a pas été déterminée à ce jour.

Les paramètres cinétiques des chemins réactionnels 1, 2 et 3 ont été donc estimés à partir des propriétés moléculaires et énergétiques des réactifs (CsOH et H₃BO₃) et des états de transition (TS1b, TS2b et TS3b) en utilisant la version canonique de la théorie de l'état de transition [7-14].

Les constantes de vitesse $k(T)$ ont donc été calculées selon l'équation suivante

$$k(T) = \Gamma(T) \times \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{TS}(T)}{Q_{CsOH}(T) Q_{H_3BO_3}(T)} \times \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (\text{eq. V-1})$$

où les termes $Q_{TS}(T)$, $Q_{CsOH}(T)$ et $Q_{H_3BO_3}(T)$ correspondent aux fonctions de partition totale pour l'état de transition TS et les molécules de CsOH et H₃BO₃ à la température T . Dans cette équation, E_0 désigne la barrière énergétique vibrationnelle adiabatique définie comme la différence d'énergie potentielle entre l'état de transition et les réactifs incluant les corrections dues au ZPE. k_B est la constante de Boltzmann et h est la constante de Planck.

L'effet tunnel $\Gamma(T)$ a été calculé par le formalisme développé par Wigner [15] à l'aide de l'équation suivante :

$$\Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h|v^\ddagger|}{k_B T} \right)^2 \quad (\text{eq. V-2})$$

où $|v^\ddagger|$ est le module de la fréquence imaginaire au point selle. Le choix de cette méthode simple pour estimer la correction due à l'effet tunnel paraît adapté à notre étude car les valeurs des coefficients de transmission $\Gamma(T)$ sont relativement faibles dans la gamme de température considérée (< 1,3). Les constantes de vitesse des trois chemins réactionnels ont été calculées en utilisant le logiciel KISTHEP. Leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Constantes de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ calculées à différentes températures au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)

T (K)	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)		
	Chemin réactionnel 1	Chemin réactionnel 2	Chemin réactionnel 3
300	$3,3 \times 10^{-19}$	$3,8 \times 10^{-22}$	$3,8 \times 10^{-23}$
400	$1,9 \times 10^{-17}$	$9,6 \times 10^{-20}$	$1,2 \times 10^{-20}$
500	$2,5 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-18}$	$3,9 \times 10^{-19}$
600	$1,5 \times 10^{-15}$	$3,2 \times 10^{-17}$	$4,3 \times 10^{-18}$
800	$1,7 \times 10^{-14}$	$7,3 \times 10^{-16}$	$1,0 \times 10^{-16}$
1000	$8,5 \times 10^{-14}$	$5,5 \times 10^{-15}$	$7,7 \times 10^{-16}$
1400	$6,5 \times 10^{-13}$	$7,0 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{-14}$
1800	$2,4 \times 10^{-12}$	$3,5 \times 10^{-13}$	$5,0 \times 10^{-14}$

L'examen du Tableau V-5 montre des valeurs de constantes de vitesse plus élevées pour le chemin réactionnel 1 que pour les deux autres chemins réactionnels. Ainsi, on peut considérer que l'étape déterminante dans cette réaction sera dictée par la barrière énergétique E_0 liée à l'état de transition TS1b au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p).

II- Etude de la réaction $\text{CsI} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsBO}_2 + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$

L'étude du mécanisme (R₄) concerne la réactivité entre l'iodure de césium CsI et l'acide borique H₃BO₃.

II-1. Structures des réactifs

CsI est une molécule linéaire dont la représentation est donnée sur la Figure V-23. Un bon accord est observé entre la valeur de 3,299 Å calculée au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p) et celles tirées de la littérature, à savoir 3,315 Å [16] et 3,314 Å [17]. Les données concernant H₃BO₃ ont été données dans le paragraphe I-1.

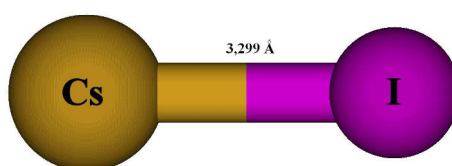


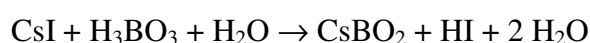
Figure V-23 : Représentation schématique de la structure de CsI

II-2. Exploration de la SEP

Deux approches ont été utilisées afin d'explorer la SEP de la réaction mettant en jeu CsI et H₃BO₃ compte-tenu des difficultés rencontrées pour localiser des points stationnaires reliant les réactifs (CsI et H₃BO₃) et les produits recherchés (CsBO₂, HI et H₂O).

La première approche a consisté à rechercher des points stationnaires en utilisant des structures initiales proches de celles des réactifs (CsI + H₃BO₃). Toutes nos recherches ont abouti à la dissociation de CsI en présence d'eau conduisant à la formation de CsOH et de HI. Aucun état de transition n'a été localisé sur la SEP pour la réaction $\text{CsI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CsOH} + \text{HI}$. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Šulková et al. sur cette réaction au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ [18].

La deuxième approche s'est portée sur la recherche de points stationnaires à partir de structures initiales proches de celles des produits (CsBO₂ + HI + H₂O). A ce jour, 3 chemins réactionnels impliquant 7 états de transitions et 10 complexes moléculaires ont été obtenus. La structure de ces points stationnaires présentent une similarité avec la structure des points stationnaires mis à jour dans le cadre de l'étude de la réaction entre CsOH et H₃BO₃ avec la présence en plus d'un fragment d'iodure d'hydrogène (HI) lié au fragment CsOH. Ces 3 chemins réactionnels conduisent préférentiellement au réactifs CsOH + H₃BO₃ + HI. Etant donné que les espèces CsOH et HI peuvent être formés par la réaction CsI + H₂O → CsOH + HI, on peut considérer que la réaction (R₄) entre CsI et H₃BO₃ se conduit comme une réaction microsolvatée:



Nous reportons ici les résultats obtenus pour les 3 chemins réactionnels mis à jour sur la SEP.

II-2.1. Etude du chemin réactionnel 1

Le premier chemin réactionnel est initié par l'addition des réactifs HI, CsOH et H₃BO₃ conduisant au complexe moléculaire MC1a représenté sur la Figure V-24. Dans MC1a, le fragment HI est lié à CsOH par une liaison faible unissant son atome d'iode et l'atome O₁ de CsOH avec une distance I-O d'environ 3 Å. L'addition de CsOH sur H₃BO₃ se fait par la formation de la liaison B-O₁ de longueur 1,505 Å. Cette addition des deux fragments provoque également, comme nous l'avons vu précédemment, une perte de la linéarité de CsOH dont l'angle de valence CsO₁H₁ vaut 122,4° et la perte de planéité de l'acide orthoborique H₃BO₃. La liaison O₄-H₄ devient presque parallèle à la liaison O₁-B ($\angle(\text{O}_1\text{BO}_4\text{H}_4) = 177,3^\circ$).

Le complexe MC1a évolue vers le complexe moléculaire MC1b en passant par l'état de transition TS1a (Figure V-25). Cet état de transition est caractérisé par le transfert de l'hydrogène H₁ de l'atome d'oxygène O₁ vers O₂ et par une fréquence imaginaire de 1121i cm⁻¹.

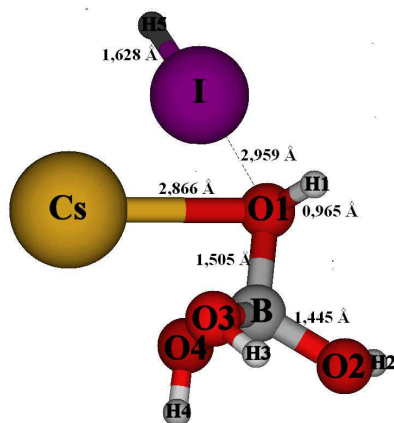


Figure V-24 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC1a

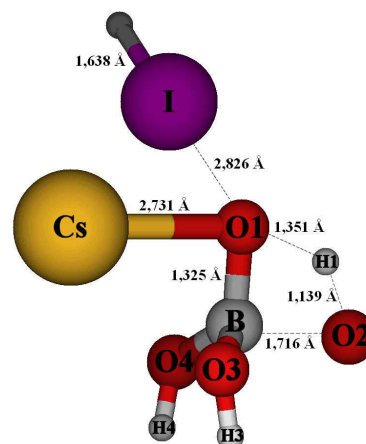


Figure V-25 : Représentation schématique de l'état de transition TS1a

La liaison O₁–H₁ passe d'une longueur de liaison de 0,965 à 1,351 Å, soit un étirement d'environ 0,4 Å. L'atome d'hydrogène H₁ se rapproche donc de l'atome d'oxygène O₂ et est distant de celui-ci de 1,139 Å. Ce transfert d'hydrogène provoque l'éloignement de l'atome d'oxygène O₂ de l'atome de bore avec un étirement de la liaison B–O₂ d'environ 0,3 Å. L'étirement de la liaison B–O₂ conjugué avec l'addition de l'atome d'hydrogène H₁ sur l'atome d'oxygène O₂ provoque l'élimination d'un fragment H₂O où l'atome d'hydrogène H₁ reste lié à l'atome O₁ par une liaison hydrogène de longueur 1,677 Å. L'élimination de la molécule d'eau est à l'origine du complexe moléculaire MC1b (Figure V-26).

Le complexe moléculaire MC1b se distingue des complexes précédents par la planéité du fragment impliquant les atomes de césium et de bore et par le parallélisme de ses liaisons O₄–H₄ et O₃–H₃ ($\angle(O_1BO_3H_3) \approx 180^\circ$). Cette symétrie va être modifiée dans l'état de transition TS1b (Figure V-27) dont la fréquence imaginaire de 471i cm⁻¹ caractérise le mouvement de rotation de la liaison O₃–H₃ autour de la liaison B–O₃.

La structure de l'état de transition présente alors un angle dièdre O₁BO₃H₃ d'environ 104°. La valeur de cet angle dièdre va alors atteindre la valeur de 0,4° dans le complexe moléculaire MC1c (Figure V-28).

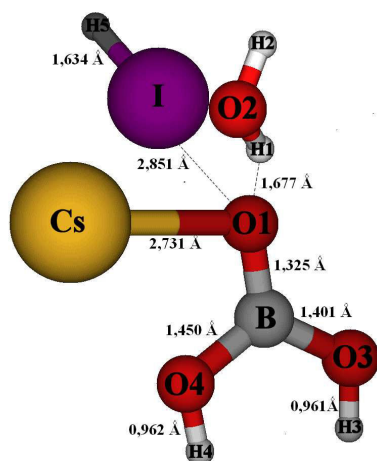


Figure V-26 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC1b

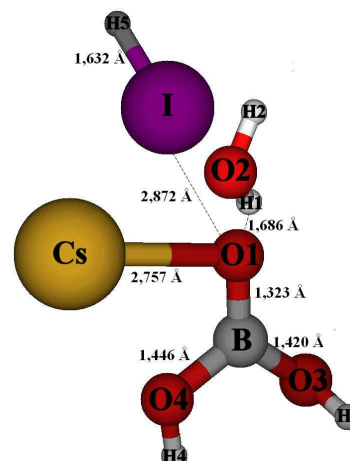


Figure V-27 : Représentation schématique de l'état de transition TS1b

Le reste de la structure du complexe MC1c est similaire à celui du complexe MC1b. La position modifiée des liaisons O–H dans le complexe MC1c va favoriser le transfert de l'hydrogène H₄ de l'atome d'oxygène O₄ vers O₃ dans l'état de transition TS1c ayant une fréquence imaginaire de 1262i cm⁻¹ (Figure V-29).

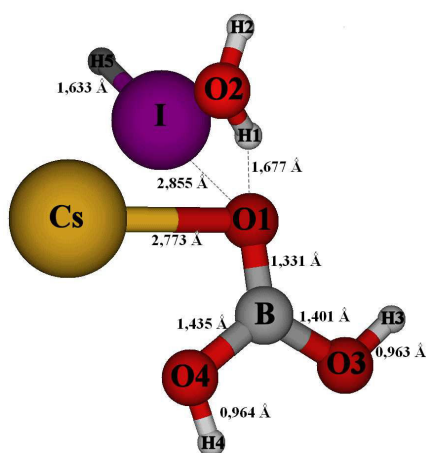


Figure V-28 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC1c

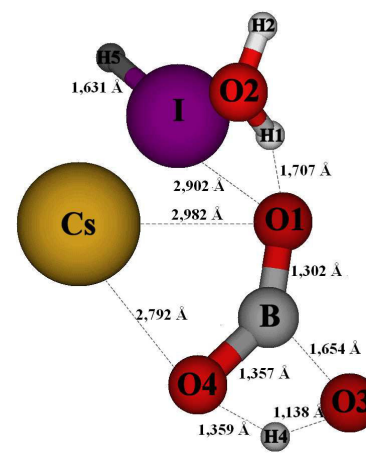


Figure V-29 : Représentation schématique de l'état de transition TS1c

Ce transfert d'hydrogène dans cet état de transition conduit à l'étirement de la liaison B–O₃ de plus de 0,2 Å. Lorsque l'atome d'hydrogène H₄ s'additionne sur l'atome d'oxygène O₃, une molécule d'eau est éliminée mais reste lié au reste du complexe par la liaison hydrogène O₄–H₄ de longueur 1,789 Å. La création du fragment H₂O donne naissance au complexe MC1d représenté sur la Figure V-30.

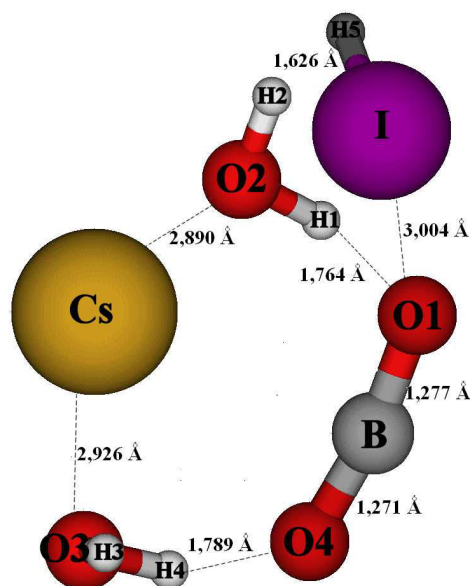


Figure V-30 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC1d

Ce complexe moléculaire montre une structure cyclique consolidée par des liaisons intermoléculaires de type Van der Waals. Comme nous l'avons vu les deux molécules d'eau sont liées au fragment O₁BO₄ par les liaisons de type hydrogène O₁-H₁ et O₄-H₄ dont les longueurs valent respectivement 1,764 et 1,789 Å. Ces deux molécules d'eau sont placées côte à côte de telle sorte qu'elles stabilisent l'atome de césium grâce à des interactions électrostatiques générées grâce à leurs atomes d'oxygène O₂ et O₃. Ces deux atomes d'oxygène sont distants du césium de 2,890 et 2,926 Å respectivement. Finalement, le fragment HI est lié par une liaison intermoléculaire entre son l'atome d'iode et l'atome d'oxygène O₁ du fragment CsBO₂ d'environ 3 Å.

II-2.2. Etude du chemin réactionnel 2

L'étude de la SEP dans la recherche des points stationnaires du second chemin réactionnel a permis de mettre à jour l'existence de 3 complexes moléculaires reliés les uns aux autres par 2 états de transition.

Le premier composé mis à jour à jour dans le cadre du second chemin réactionnel est le complexe moléculaire MC2a dont la structure est représentée par la Figure V-31. Il est formé comme précédemment par l'addition du fragment CsOH sur le fragment H₃BO₃ où CsOH perd sa linéarité ($\theta(\text{CsO}_1\text{H}_1) = 144,9^\circ$) et H₃BO₃ perd également sa planéité lorsque ces deux fragments s'additionnent en formant la liaison B-O₁ d'une longueur estimée à 1,484 Å. Cependant, à la différence du premier chemin réactionnel, la molécule HI est liée au fragment

H₃BO₃ par une liaison faible d'environ 3 Å entre son atome d'iode et l'atome d'oxygène O₃ du fragment d'acide borique.

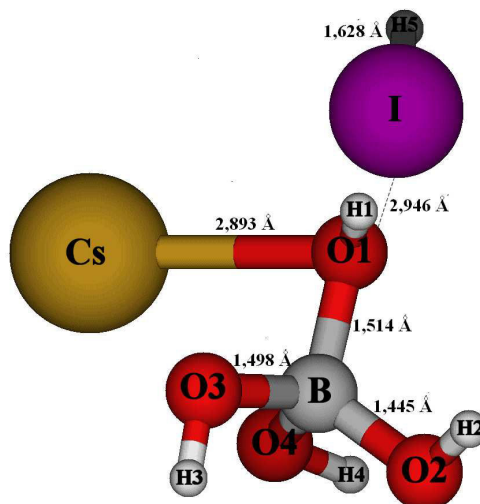


Figure V-31 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC2a

La structure du complexe moléculaire MC2a continue de se modifier pour atteindre *via* l'état de transition TS2a (Figure V-32), la structure du complexe moléculaire MC2b (Figure V-33).

L'état de transition TS2a est caractérisé par une fréquence imaginaire de 1128i cm⁻¹ représentant le transfert de l'atome d'hydrogène H₄ de l'atome d'oxygène O₄ vers O₂. L'atome d'hydrogène H₄ se trouve à des distances des deux atomes d'oxygène O₄ et O₂ de 1,340 Å et 1,137 Å respectivement. Le transfert d'hydrogène sur l'atome d'oxygène O₂ s'accompagne d'un étirement de la liaison B–O₂ dont la longueur vaut alors 1,746 Å.

L'étirement de la liaison B–O₂ couplé avec l'addition de l'atome d'hydrogène H₄ sur l'atome O₂ mène à une élimination d'eau créant le complexe moléculaire MC2b. La structure de TS2a montre également une modification de la position du césium qui n'est plus lié à l'atome d'oxygène O₁ que par une liaison faible de longueur 3,041 Å.

Le fragment d'eau formé, lors de l'état de transition TS2a, dans le complexe moléculaire MC2b est relié par son atome d'hydrogène H₄ à l'atome d'oxygène O₄ par une liaison hydrogène H₄–O₄ de longueur 1,666 Å.

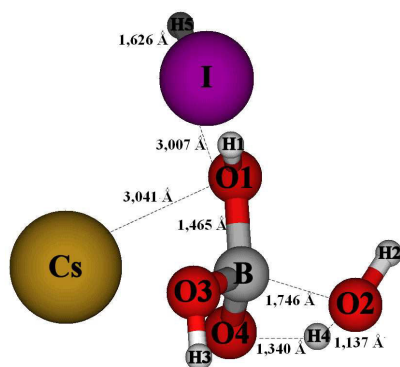


Figure V-32 : Représentation schématique du complexe moléculaire TS2a

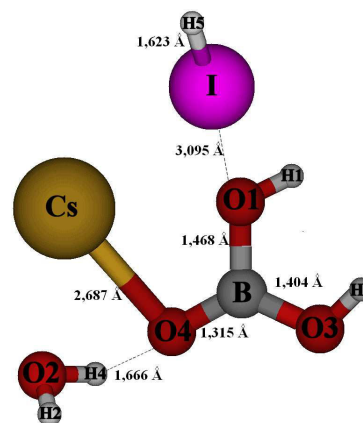


Figure V-33 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC2b

Les modifications structurales menant au complexe moléculaire MC2b donne lieu à un repositionnement des liaisons O₁-H₁ et O₃-H₃ qui déterminent la planéité du fragment principal du complexe MC2b.

La position de la liaison O₃-H₃ dans le complexe moléculaire MC2b, favorise le transfert de l'atome d'hydrogène H₃ vers l'atome d'oxygène O₄ caractérisant l'état de transition TS2b avec une fréquence imaginaire de 437i cm⁻¹. La structure de cet état de transition (Figure V-34) montre que l'atome d'hydrogène H₃ est distant des atomes d'oxygène O₃ et O₁ de 1,023 et 1,600 Å respectivement. Ce transfert d'hydrogène mène également à une élongation de la liaison B-O₁ conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau sur laquelle est liée le fragment HI et à la formation du complexe moléculaire final MC2c représenté par la Figure V-35.

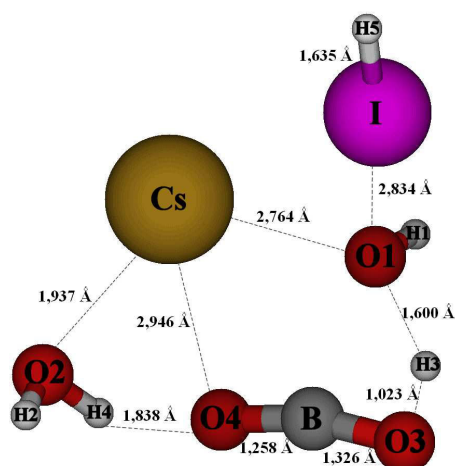


Figure V-34 : Représentation schématique de l'état de transition TS2b

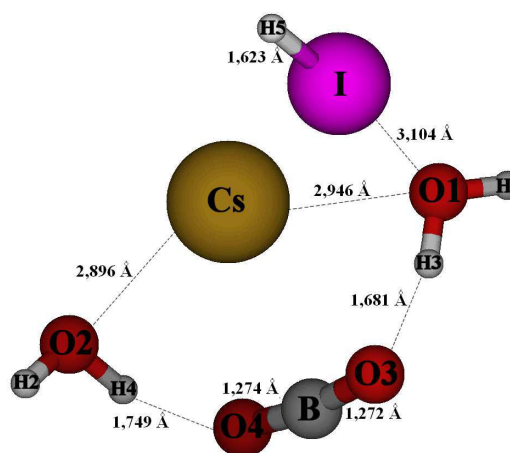


Figure V-35 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC2c

Le complexe MC2c présente des similarités avec le complexe moléculaire MC1d. La différence structurale la plus importante entre MC2c et MC1d vient de la position du fragment HI qui est lié à une des molécules d'eau par une liaison faible entre son atome d'iode et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ($r(\text{I}-\text{O}_1) = 3,104 \text{ \AA}$). Le reste de la structure présente, quant à elle, un cycle dans lequel l'atome de césium est stabilisé par deux liaisons faibles Cs–O₂ et Cs–O₁ de longueurs respectives égales à 2,896 et 2,946 Å.

II-2.3. Etude du chemin réactionnel 3

L'addition des deux fragments CsOH et H₃BO₃ en présence de HI mène au complexe MC3a dont la structure est représentée par la Figure V-36.

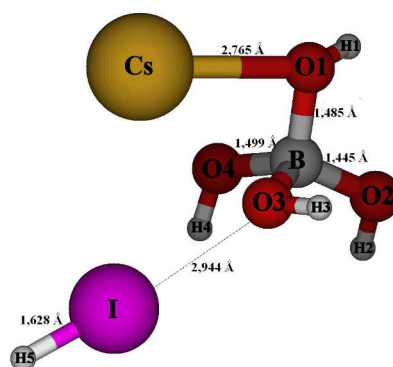


Figure V-36 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC3a

Dans MC3a, la longueur de la liaison B–O₁ est égale à 1,485 Å. On observe également la perte de linéarité de CsOH ainsi que la perte de planéité de H₃BO₃. La structure du complexe MC3a continue de se modifier par un étirement la liaison O₁–H₁ qui favorise le transfert de l'atome d'hydrogène H₁ de l'atome d'oxygène O₁ vers O₂ lors de l'état de transition TS3a caractérisé par une fréquence imaginaire de 1223i cm⁻¹ (Figure V-37). Dans cet état de transition, l'atome d'hydrogène H₁ est distant de l'atome d'oxygène O₁ et O₂ de 1,300 et 1,161 Å respectivement. On observe aussi l'élongation de la liaison B–O₂ ($r(\text{B}-\text{O}_2)=1,764 \text{ \AA}$) qui conduit à l'élimination du fragment H₂O dans MC3b (Figure V-38).

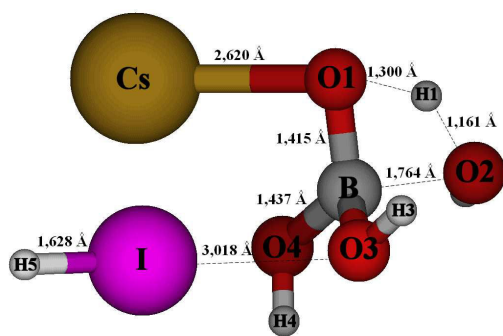


Figure V-37 : Représentation schématique de l'état de transition TS3b

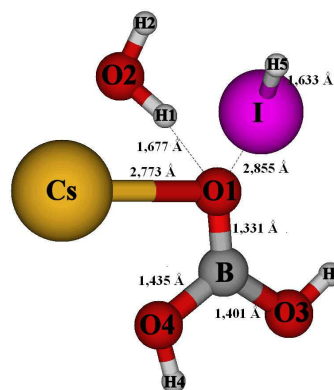


Figure V-38 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC3b

Le fragment H₂O reste lié au reste du complexe MC3b par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène O₁-H₁ de longueur 1,677 Å. L'élimination du fragment H₂O conduit à un repositionnement des liaisons O₃-B et O₄-B menant à la planéité d'un fragment contenant l'atome de césium et l'atome de bore de MC3b. On peut remarquer que les complexes MC3b et MC1c (Figure V-28) ont des structures identiques.

De même que pour le premier chemin réactionnel, le complexe moléculaire MC3b va progressivement se modifier en transférant son atome d'hydrogène H₄ de l'atome d'oxygène O₄ à l'atome O₃ dans l'état de transition TS3c caractérisé par une fréquence imaginaire de 1263i cm⁻¹ (Figure V-39). Ce transfert d'hydrogène couplé à l'élongation de la liaison B-O₃ va conduire à l'élimination d'une deuxième molécule d'eau conduisant à la formation de MC3c (Figure V-40). La comparaison des structures de l'état de transition TS3c et du complexe MC3c avec les structures respectives de TS1c et MC1d semble indiquer qu'elles sont identiques. Ainsi, la troisième voie réactionnelle serait une variante de la première voie, les deux chemins se rejoignant à partir du complexe moléculaire MC3b (ou MC1c).

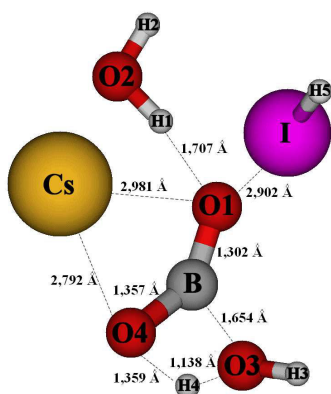


Figure V-39 : Représentation schématique de l'état de transition TS3c

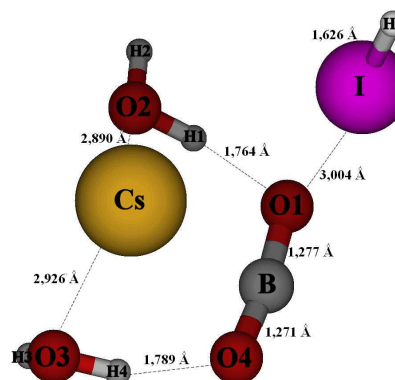


Figure V-40 : Représentation schématique du complexe moléculaire MC3c

II-3. Etude énergétique

A partir des propriétés moléculaires de chaque point stationnaire, nous avons calculé les fréquences vibrationnelles et les ZPE ajustées d'un facteur égal à 0,937 permettant ainsi d'obtenir les valeurs de H_{0K} pour chaque espèce.

Le Tableau V-6 rassemble les valeurs calculées de $\Delta_r H_{0K}$ et $\Delta_r H_{298K}$ pour la réaction $\text{CsI} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsBO}_2 + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$ ainsi que la valeur à 298 K ayant été obtenue à partir des enthalpies standard de formation à 298 K tirées de la littérature.

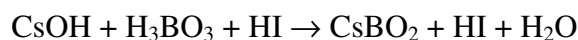
Tableau V-6 : Enthalpies standard de la réaction $\text{CsI} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsBO}_2 + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$ calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 0 et 298 K à différents niveaux de théorie

Niveau de théorie	$\Delta_r H_{0K}$	$\Delta_r H_{298K}$
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	301,1	310,7
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	300,4	310,0
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	247,9	257,5
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	250,6	260,2
<i>Littérature</i>		253,0 ^a

^a $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{CsI}) = -156,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6]; $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{H}_3\text{BO}_3) = -1003,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5];
 $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{CsBO}_2) = -691,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [ce travail]; $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{HI}) = 26,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1];
 $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1].

L'examen du Tableau V-6 montre que quel que soit le niveau théorie utilisé, la réaction est fortement endothermique. En utilisant la méthode CCSD(T) associée à une base d'orbitales atomiques de type triple-zeta comportant des fonctions diffuses sur les atomes lourds et les atomes d'hydrogène, les valeurs calculées de $\Delta_r H_{0K}$ et $\Delta_r H_{298K}$ diminuent d'environ $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à celle calculée avec la méthode CCSD(T) et la base 6-31G(d,p). L'ajout de fonctions de polarisation de type d et f pour les atomes lourds et de type p pour les atomes d'hydrogène change modérément les valeurs calculées de l'enthalpie de réaction (environ $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Un accord raisonnable est observé entre la valeur calculée de $\Delta_r H_{298K}$ au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p) et celle de la littérature.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons détailler les résultats obtenus pour la réaction



Le Tableau V-7 rassemble les valeurs calculées de la variation d'enthalpie relative à 0 K ($\Delta H_{0\text{K}}$) de chaque point stationnaire localisé sur la SEP par rapport aux réactifs (CsOH, H₃BO₃ et HI) à différents niveaux de théorie.

Tableau V-7 : Enthalpies relatives à 0 K calculées à différents niveaux de théorie pour les 3 chemins réactionnels de la réaction CsOH + H₃BO₃ + HI → CsBO₂ + HI + H₂O

Niveau de théorie	$\Delta H_{0\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)						
Chemin réactionnel 1	MC1a	TS1a	MC1b	TS1b	MC1c	TS1c	MC1d
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-178,7	-25,5	-145,7	-132,6	-174,5	1,3	-113,1
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-178,3	-17,9	-143,1	-129,9	-171,1	11,8	-106,1
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-174,4	-4,1	-140,4	-128,1	-166,5	22,6	-95,9
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	-168,2	-3,3	-137,4	-123,6	-160,5	26,9	-82,0
Chemin réactionnel 2	MC2a	TS2a	MC2b	TS2b	MC2c		
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-176,2	-35,3	-134,3	-18,1	-106,5		
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-176,2	-28,1	-131,9	-11,2	-99,3		
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-171,9	-12,2	-129,8	-6,6	-94,1		
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	-164,1	-8,8	-124,7	8,4	-78,2		
Chemin réactionnel 3	MC3a	TS3a	MC3b	TS3b	MC3c		
MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-175,9	-39,4	-174,5	1,3	-113,1		
CCSD(T)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-175,8	-32,2	-171,4	11,8	-106,1		
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)	-171,4	-22,2	-166,5	22,6	-95,9		
CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p)	-164,0	-18,6	-160,5	26,9	-82,0		

La taille de la base d'orbitales atomiques a une influence sur les valeurs calculées de $\Delta H_{0\text{K}}$ des différents points stationnaires (complexes moléculaires et états de transition).

Le fait d'augmenter la taille de la base d'orbitales atomiques de 6-31G(d,p) à 6-311++G(d,p) change les valeurs calculées de ΔH_{0K} :

- de +3,9, +13,8, +2,7, +1,8, +4,6, +10,8 et +10,2 kJ.mol⁻¹ pour MC1a, TS1a, MC1b, TS1b, MC1c, TS1c et MC1d respectivement,
- de +4,3, +15,9, +2,1, +4,6 et +5,2 kJ.mol⁻¹ pour MC2a, TS2a, MC2b, TS2b et MC2c respectivement,
- de +4,4, +10,0, +4,9, +10,8 et +10,2 kJ.mol⁻¹ pour MC3a, TS3a, MC3b, TS3b et MC3c respectivement.

Des variations plus ou moins importantes sont observées lorsque l'on ajoute des fonctions de polarisation sur les atomes lourds et les atomes d'hydrogène avec des changements sur les valeurs de ΔH_{0K} :

- de +6,2, +0,8, +3,0, +4,5, +6,0, +4,3 et +13,9 kJ.mol⁻¹ pour MC1a, TS1a, MC1b, TS1b, MC1c, TS1c et MC1d respectivement,
- de +7,8, +3,4, +5,1, +15,0 et +15,9 kJ.mol⁻¹ pour MC2a, TS2a, MC2b, TS2b et MC2c respectivement,
- de +7,4, +3,6, +6,0, +4,3 et +13,9 kJ.mol⁻¹ pour MC3a, TS3a, MC3b, TS3b et MC3c respectivement.

Cela a pour conséquence de déstabiliser les complexes moléculaires et stabiliser les états de transition.

Les Figures V-41 à V-43 présentent les diagrammes énergétiques des 3 chemins réactionnels calculés au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p).

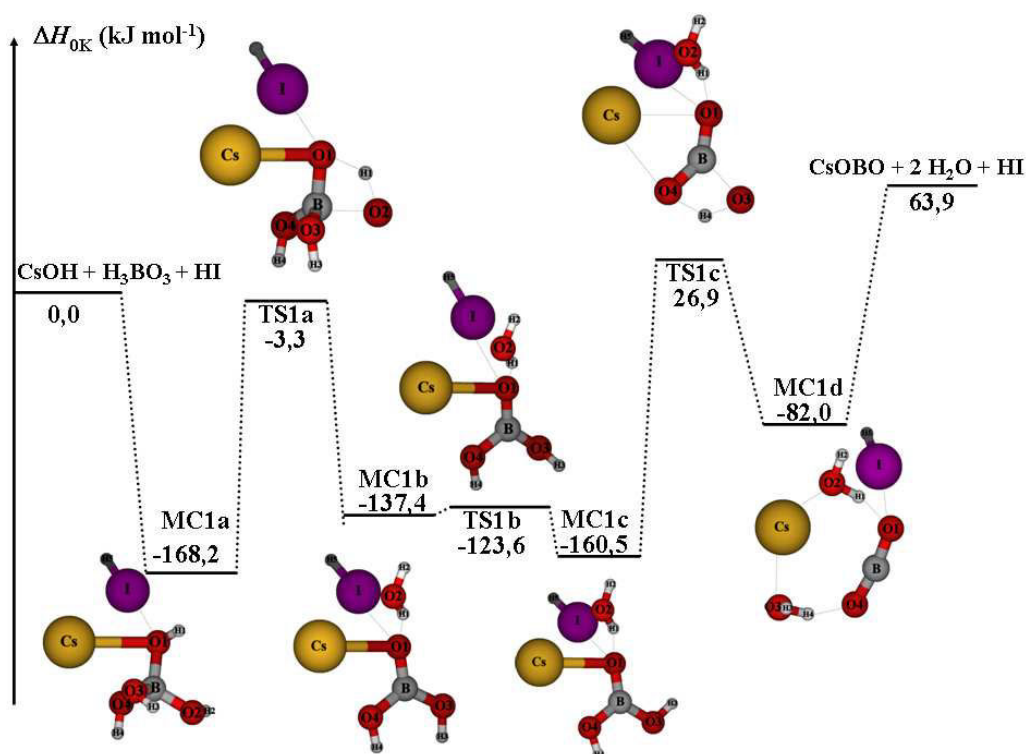


Figure V-41 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel 1 calculé au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p).

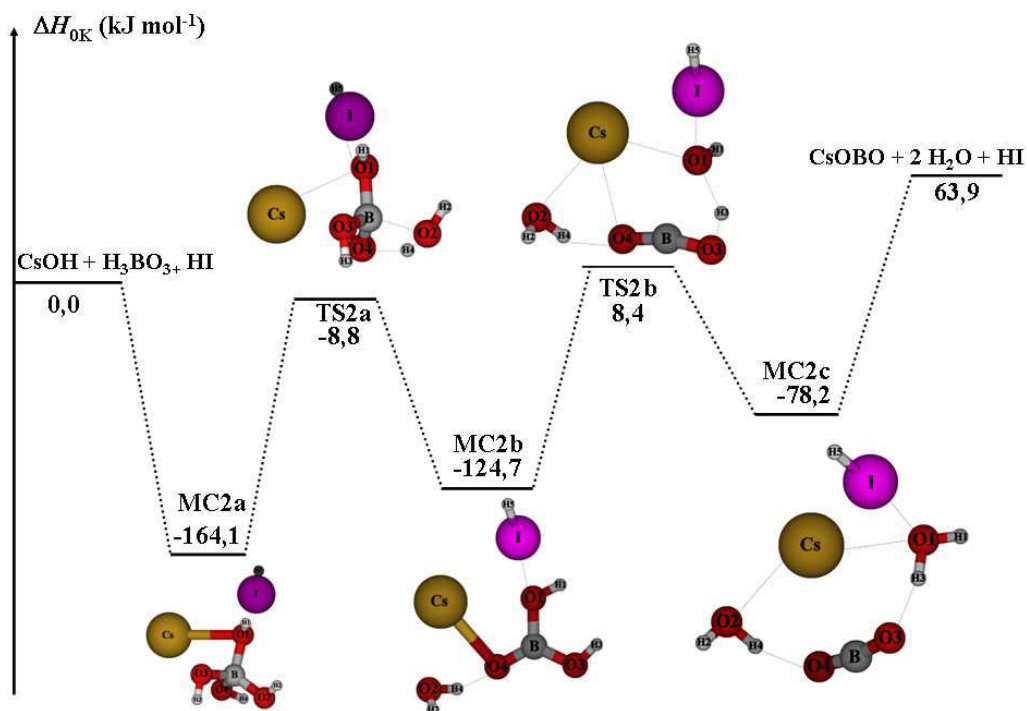


Figure V-42 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel 2 calculé au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p).

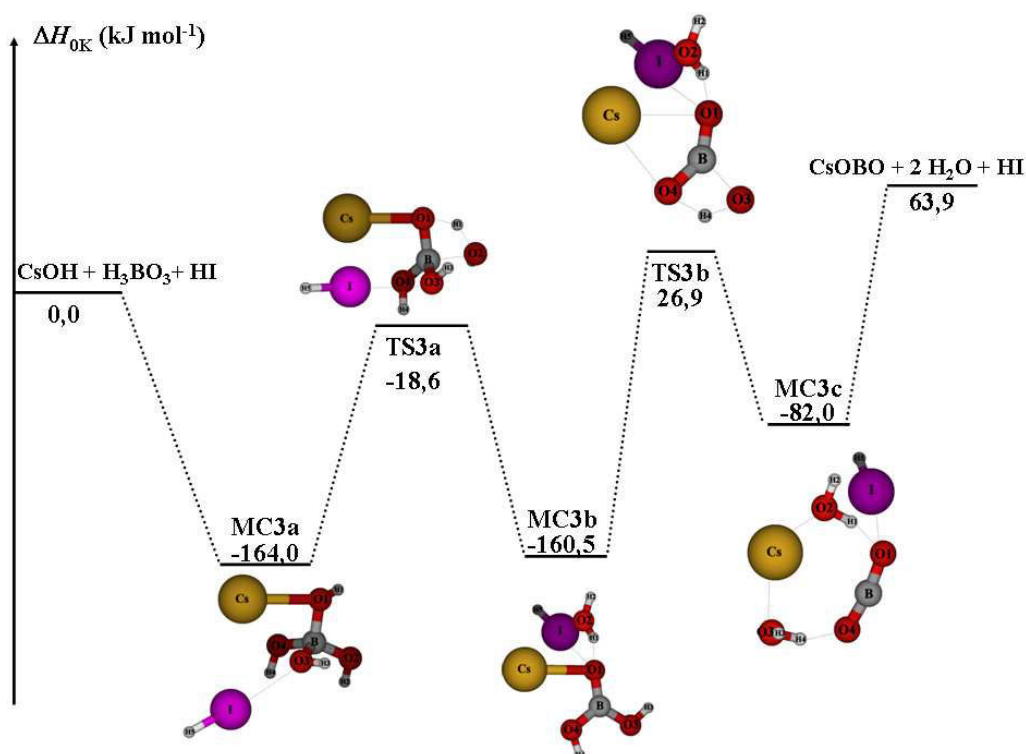
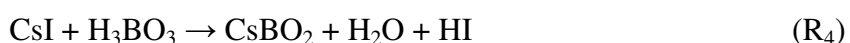
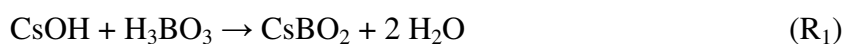


Figure V-43 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel 3 calculé au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p).

Si on examine l'ensemble de ces trois chemins réactionnels, on constate des grandes similitudes, à savoir que la réaction de CsOH avec H₃BO₃ en présence de HI n'est pas une réaction élémentaire. Elle s'effectue en de nombreuses étapes mettant en jeu plusieurs complexes moléculaires et états de transition. Si on compare aux profils énergétiques de la réaction de CsOH avec H₃BO₃, on s'aperçoit que la présence de HI favorise la réaction en abaissant les valeurs des barrières énergétiques liées aux états de transition TS1c (TS3b) et TS2b.

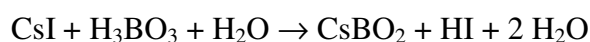
III- Conclusions

L'objectif de ce chapitre a été d'étudier la cinétique de formation de CsBO₂ dans le cadre des deux réactions (R₁) et (R₄) :



L'exploration de SEP au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p) pour la réaction mettant en jeu CsOH et H₃BO₃ a permis de localiser de nombreux points stationnaires. Cette réaction

n'est pas élémentaire et s'effectue en de nombreuses étapes mettant en jeu plusieurs complexes moléculaires et états de transition. Deux approches ont été utilisées afin d'explorer la SEP de la réaction mettant en jeu CsI et H₃BO₃. La première approche a consisté à rechercher des points stationnaires à partir de la structure des réactifs CsI et H₃BO₃. Cette recherche a abouti à la dissociation de CsI en présence d'eau et à la formation de CsOH et de HI. Aucun état de transition n'a été localisé sur la SEP pour la réaction CsI + H₂O → CsOH + HI. La deuxième approche s'est portée sur la recherche de points stationnaires à partir de la structure des produits (CsBO₂ + HI + H₂O). La structure des nombreux points stationnaires localisés sur la SEP présente des analogies avec ceux de la réaction (R₁) avec la présence en plus d'un fragment HI lié au fragment CsOH. Comme les espèces CsOH et HI peuvent être formés par la réaction CsI + H₂O → CsOH + HI, on peut considérer que la réaction (R₄) entre CsI et H₃BO₃ se conduit comme une réaction microsolvatée:



Dans le cadre de l'étude énergétique des réactions (R₁) et (R₄), l'estimation de $\Delta_r H_{0K}$ a montré que ces réactions sont endothermiques et que ces valeurs sont en bon accord avec la littérature. Le calcul des barrières énergétiques E_0 a montré que l'étape déterminante pour la réaction (R₁) sera dictée par la valeur de E_0 liée à l'état de transition TS1b. Les paramètres cinétiques ont été donc estimés à partir des propriétés moléculaires et énergétiques de CsOH, H₃BO₃ et TS1b en utilisant la version canonique de la théorie de l'état de transition. A notre connaissance, il s'agit de la première détermination des paramètres cinétiques pour la réaction (R₁). L'étude énergétique de la réaction (R₄) a permis de montrer que la présence de HI favorise la réaction en abaissant les valeurs des barrières énergétiques liées aux états de transition TS1c (TS3b) et TS2b.

IV- Références

- [1] M.W. Chase Jr, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9 (1998).
- [2] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [3] L.V. Gurvich, G.A. Bergman, L.N. Gorokhov, V.S. Iorish, V.Y. Leonidov, V.S. Yungman, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26 (1997) 167.
- [4] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 1419.
- [5] D.J. Grant, D.A. Dixon, J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 777.
- [6] M. Badawi, B. Xerri, S. Canneaux, L. Cantrel, F. Louis, J. Nuc. Mat., 420 (2012) 452.
- [7] H. Eyring, J. Chem. Phys., 3 (1935) 107.
- [8] H.S. Johnston, Gas Phase Reaction Rate Theory, The Roland Press Co., New York, 1966.
- [9] K.J. Laidler, Theories of Chemical Reaction Rates, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [10] R.E. Weston, H.A. Schwartz, Chemical Kinetics, Prentice-Hall, New York, 1972.
- [11] D. Rapp, Statistical Mechanics, Holt, Reinhard, and Winston, New York, 1972.
- [12] E.E. Nikitin, Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases, Claredon Press, Oxford, 1974.
- [13] I.W.M. Smith, Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions, Butterworths, London, 1980.
- [14] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase, Chemical Kinetics and Dynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989.
- [15] E. Wigner, Z. physik. Chem., B19 (1932) 203.
- [16] R.D. Johnson III, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, 2013. <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [17] J.G. Hartley, M. Fink, J. Chem. Phys., 89 (1988) 6053.
- [18] K. Šulková, L. Cantrel, F. Louis, A theoretical study of the kinetics of gas-phase elementary reactions containing caesium species of nuclear safety interest, in: 7th Molecular Quantum Mechanics, Lugano (Suisse), 2-7 Juin 2013.

CHAPITRE VI

APPLICATIONS À L'ESSAI PHEBUS-FPT3

L'essai PHEBUS-FPT3 a montré que l'iode gazeux était formé en grande quantité dans le CP à basse température au détriment de l'iode particulaire. La présence de bore, provenant de l'oxydation des barres de contrôle en carbure de bore (B_4C), en grande quantité a probablement joué un rôle important sur le transport de l'iode dans le CP car l'acide borique réagit avec $CsOH$ et CsI pour former du métaborate de césium $CsBO_2$.

La base de données thermodynamiques ASTEC a été mise en cohérence avec les résultats du chapitre III qui ont permis de conforter que seul $CsBO_2$ (forme linéaire ou ancre) est à considérer (ce qui était déjà le cas avant cette étude). La cinétique de formation de $CsBO_2$ a été étudiée au cours de ce travail et a permis de déterminer la constante de vitesse de la réaction entre $CsOH$ et H_3BO_3 (voir chapitre V) qui a été implanté dans le module SOPHAEROS du logiciel ASTEC.

Le transport dans le CP pour l'essai FPT3 a été modélisé par ASTEC/SOPHAEROS en version standard, c'est-à-dire avec l'hypothèse d'équilibre chimique pour $CsBO_2$, et ensuite avec ajout des cinétiques de formation de $CsBO_2$ telles qu'établies. Les résultats des deux simulations sont présentés et discutés dans ce chapitre.

I- Présentation du module SOPHAEROS

Le module SOPHAEROS du logiciel ASTEC permet de modéliser le transport des radionucléides sous forme volatile (gaz et vapeurs¹) et aérosol dans les circuits d'un REP en situation d'accident grave. Ses objectifs sont :

- d'évaluer la rétention des produits de fission et des matériaux de structure dans les circuits,
- de déterminer les caractéristiques physicochimiques des aérosols et des vapeurs (gaz) qui sont relâchés dans l'enceinte de confinement (spéciation de la phase gazeuse, granulométrie des aérosols...).

L'architecture du jeu de données du code SOPHAEROS est composée de plusieurs structures et sous-structures qui contiennent les informations relatives aux options de calcul et à la géométrie du système bâtie comme une succession de volumes élémentaires définis par :

¹ La vapeur est la forme gazeuse d'un corps qui est habituellement liquide ou solide dans les conditions standard de température et de pression.

- ses dimensions (forme, diamètre et longueur),
- la pression et la température du fluide,
- le débit du gaz porteur alimentant le volume considéré.

Les données thermo-hydrauliques (température, pression, débit du gaz porteur) sont dépendantes du temps. Les données de température et de pression sont des données moyennes pour l'ensemble du volume. A chaque instant et en tout point d'un volume de contrôle, correspond une valeur de température et de pression. Chaque volume comporte une paroi externe décrite par sa température, sa forme et la matière dont elle est constituée (Inconel600, Zircaloy, etc.). Les volumes sont assemblés les uns aux autres par des jonctions principalement définies par le débit massique du gaz porteur et la section.

Dans chaque volume élémentaire du circuit, différents phénomènes pouvant se dérouler en phase gazeuse ou aerosol sont modélisés par SOPHAEROS. Le Tableau VI-1 présente les différents phénomènes modélisés par le logiciel ASTEC survenant uniquement en phase vapeur ou en phase aérosol et à la fois dans les deux phases. Cinq états physiques sont pris en compte, à savoir la phase gazeuse, la phase condensée, la phase sorbée, la phase aérosol en suspension et la phase aérosol déposée [1].

Tableau VI-1 : Phénomènes physico-chimiques modélisés par SOPHAEROS

Phénomènes relatifs à la phase vapeur (gaz)	Phénomène relatifs à la physique des aérosols
Chimie en phase gazeuse	Sédimentation
Sorption sur les surfaces	Dépôt par impaction
Condensation sur les surfaces	Diffusion turbulente ou laminaire
Nucléation homogène ²	Thermophorèse
Nucléation hétérogène	Diffusiophorèse
	Agglomération
	Resuspension mécanique

² La nucléation homogène est un phénomène de condensation en masse qui conduit à la génération d'aérosols à partir de vapeurs sursaturées, thermodynamiquement instables.

La chimie en phase gazeuse est calculée sur la base d'un équilibre chimique sauf pour quelques molécules pour lesquelles on prend en compte des aspects cinétiques, notamment pour le système moléculaire {I-O-H}. Le module SOPHAEROS recense plus de 800 espèces dans la base de données MDB (Material Data Bank) [2]. Pour chaque espèce, cette base répertorie différentes grandeurs physico-chimiques (enthalpies libres, pressions saturantes, masse molaire, etc.) nécessaires à la procédure de calcul.

Deux types de calcul peuvent être effectués : un calcul standard (équilibre thermodynamique) et un calcul qui tient compte des cinétiques des réactions modélisées. Pour chaque réaction élémentaire modélisée, la constante de vitesse directe est définie par une loi de type Arrhenius tandis que la réaction retour est calculée à partir de la constante d'équilibre de la réaction considérée.

Dans le calcul standard, la composition chimique de la phase gazeuse est calculée dans chaque volume de contrôle en supposant que les espèces sont à l'équilibre thermodynamique. L'enthalpie libre du système est minimisée en supposant que l'ensemble des produits peut être formé par réaction entre les différents éléments en présence. La composition à l'équilibre dépend donc de l'enthalpie libre de chaque espèce susceptible d'être présente et de l'inventaire molaire des éléments en présence (Cs, O, H, B ..).

II- Applications à l'essai PHEBUS-FPT3

Afin que SOPHAEROS puisse modéliser le transport et les réactions physicochimiques des nucléides dans le circuit primaire, les données d'entrée nécessaires sont :

- la modélisation géométrique du CP,
- la thermique,
- les cinétiques de relâchement des produits de fission et des matériaux de structures dans le CP.

Pour la thermique et les relâchements, ces données sont mesurées expérimentalement et répertoriés dans le rapport final PHEBUS FPT3 [3]. Sur la base de ces valeurs, ils ont été renseignés dans le jeu de données ASTEC/SOPHAEROS pour FPT3.

II-1. Maillage du circuit primaire et thermique

Pour le maillage du CP en différents volumes, le CP a été décomposé en 58 volumes comme reportés en Figure VI-1. Cette discrétisation spatiale a été choisie afin de limiter la variation de température d'un volume à l'autre en deçà de 30°C.

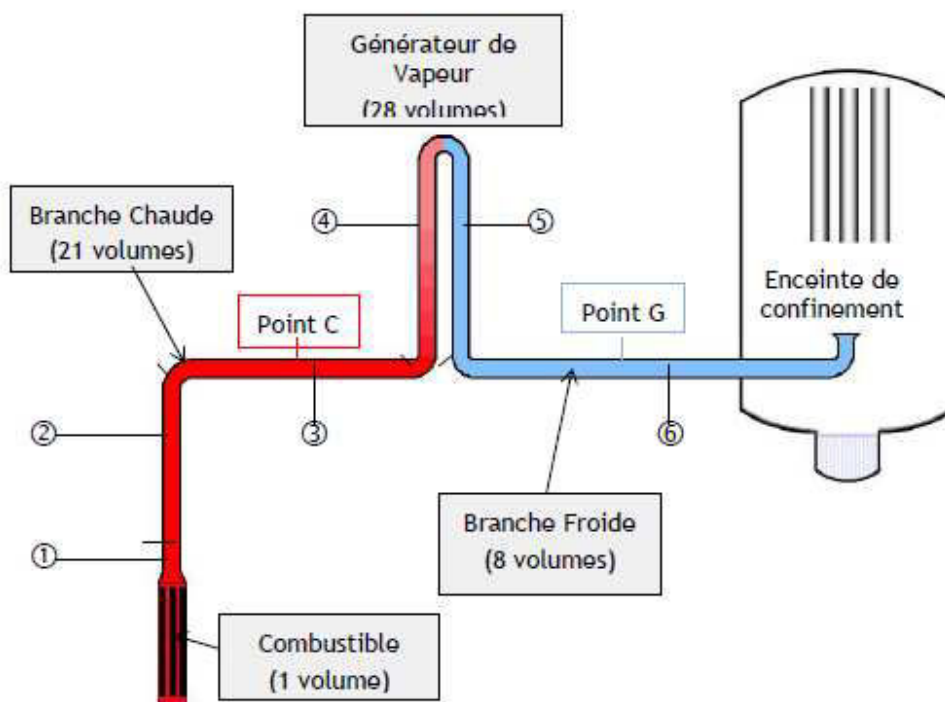


Figure VI-1 : Maillage du CP pour l'essai FPT3

Pour la thermique, les températures sont mesurées expérimentalement par des thermocouples. Sur la base de ces valeurs, la température de chaque volume a été renseignée. La pression est maintenue constante à 2 bar durant tout l'essai. Le profil de température en fonction de la longueur est fourni en Figure VI-2.

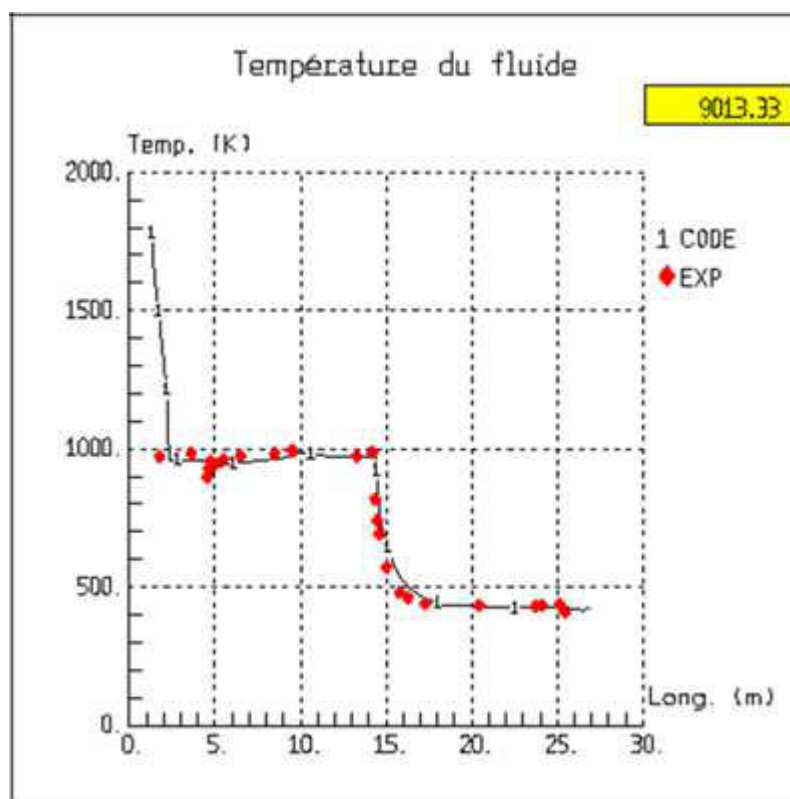


Figure VI-2 : Profil de température du fluide en fonction de la longueur du CP

II-2. Nucléides relâchés dans le circuit primaire

Les relâchements sont mesurés expérimentalement et répertoriés dans le rapport final PHEBUS FPT3 [3]. Sur la base de ces valeurs, ils ont été renseignés dans le jeu de données ASTEC/SOPHAEROS pour FPT3. Pour chaque instant de mesure, l'expérimentateur dispose par mesures de l'activité de l'isotope relâché dans le circuit primaire, donc de la masse. Ces résultats peuvent alors être exprimés en fraction de relâchement de l'isotope pour chaque instant (exprimée en pourcentage de l'inventaire initial (% i.i.) de l'isotope présent dans le combustible). Cette fraction relâchée correspond au rapport entre la masse relâchée de l'isotope à l'instant t sur l'inventaire initial de l'isotope.

En faisant l'hypothèse que la cinétique de relâchement de l'isotope est la même que celle de l'élément correspondant, le relâchement de l'élément peut être déduit aisément connaissant la distribution isotopique.

Les relâchements ont été mesurés pour 22 nucléides. Le Tableau VI-2 répertorie pour les nucléides d'intérêt (iode, césium, molybdène et bore), la quantité de l'élément présente dans le cœur au début de la phase de dégradation (inventaire initial), la masse relâchée et le pourcentage de relâchement à l'issue de la phase de dégradation ($t = 18100$ s). Dans le cœur,

le bore provenant de la barre de contrôle en carbure de bore est présent en plus grande quantité que les trois autres éléments d'intérêt. Pour le molybdène son taux de relâchement est plus faible de par son caractère plus réfractaire. L'iode est l'espèce qui est présente en plus petite quantité dans le cœur du réacteur.

Tableau VI-2 : Inventaire initial, masse relâchée et fraction de relâchement pour l'iode, le césium, le molybdène et le bore

Elément	Inventaire initial dans le cœur du réacteur (g)	Relâchement à $t = 18100$ s (g)	Fraction finale relâchée (à $t = 18100$ s, en % i.i.)
iode	1,19	0,94	78,9
césium	16,00	10,30	64,5
molybdène	23,20	5,40	23,1
bore	58,50	44,50	76,2

Les cinétiques de relâchement sont indiquées en Figure VI-3.

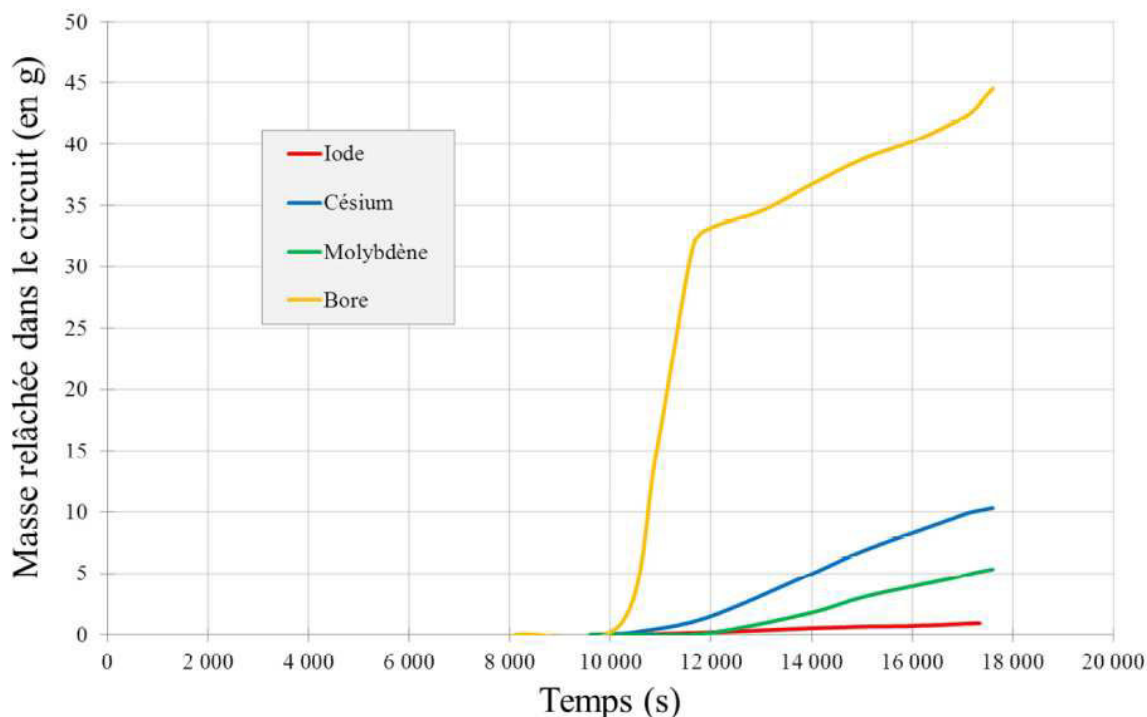
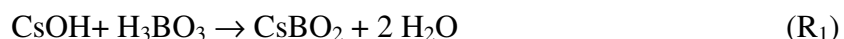


Figure VI-3 : Evolution temporelle du relâchement de l'iode, du césium, du molybdène et du bore

II-3. Modélisation utilisée

Dans le cadre de ce travail, les systèmes cinétiques {I-O-H} et celles mettant en jeu CsBO₂ ont été utilisés. Le système cinétique {I-O-H} comprend 12 espèces (I, I₂, HI, HOI, IO, H₂, H, H₂O, HO₂, OH, O, O₂) et 41 réactions dont 21 impliquant l'iode. Dans le cadre de ce travail, la cinétique de la réaction (R₁) a été ajoutée :



où les paramètres d'Arrhenius sont les suivants : $A = 2,5 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_a = 48,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (voir le chapitre V pour le calcul des constantes de vitesse).

Concernant la réaction ($\text{CsI} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsBO}_2 + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$), cette réaction n'est thermodynamiquement favorable ($\Delta_r G^\circ < 0$) qu'au-delà de 1450-1500 K. Dans cette gamme de température, les cinétiques de réactions sont généralement rapides et on peut donc considérer un équilibre chimique pour cette réaction.

II-4. Spéciation du bore

La composition chimique des espèces du bore dans le CP est calculée à l'aide d'ASTEC/SOPHAEROS. Les Figures VI-4 et VI-5 représentent respectivement, pour $t = 12000 \text{ s}$, les espèces contenant du bore avec et sans ajout de la cinétique de la réaction (R₁). Les évolutions sont représentées en fonction de la longueur du circuit primaire, ce qui équivaut à des évolutions en fonction de la température (voir Figure VI-2). Les Figures VI-6 et VI-7 représentent respectivement, pour $t = 14000 \text{ s}$, les gaz contenant du bore avec et sans ajout de la cinétique de la réaction (R₁).

L'examen de ces Figures montre que la variation de la fraction massique des espèces composées de bore est très peu dépendante de la nature de la phase (aérosol ou gazeuse) et l'impact de la cinétique de la réaction (R₁) est faible. Ce résultat s'explique par le fait que bore est en large excès dans le circuit primaire vis-à-vis du césium.

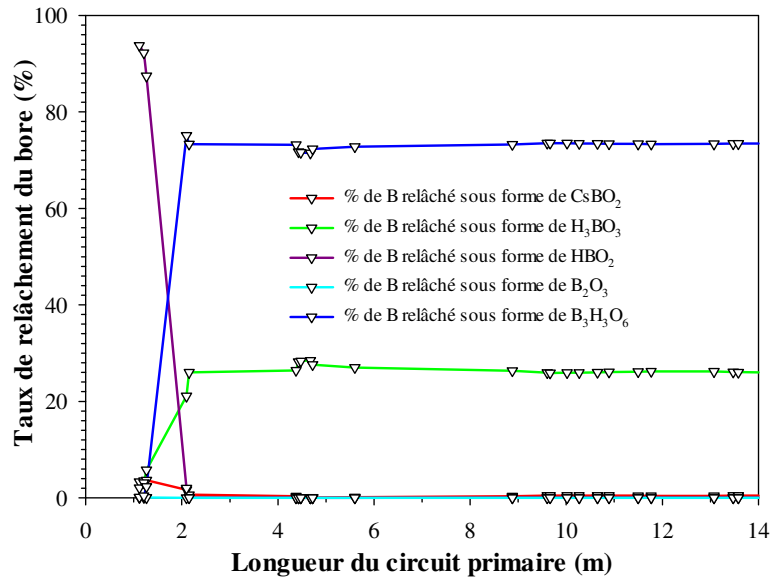


Figure VI-4 : Profil axial de la proportion de bore engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} à t = 12000 s

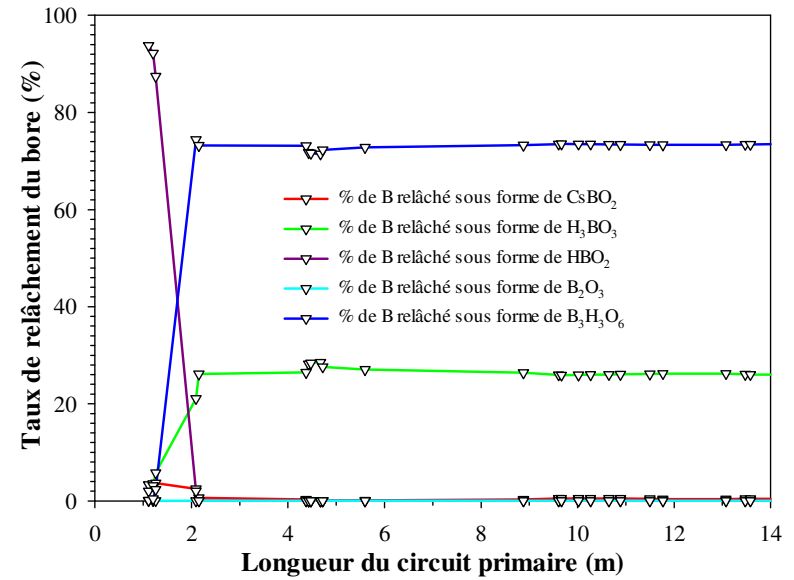


Figure VI-5 : Profil axial de la proportion de bore engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} et CsBO₂ à t = 12000 s

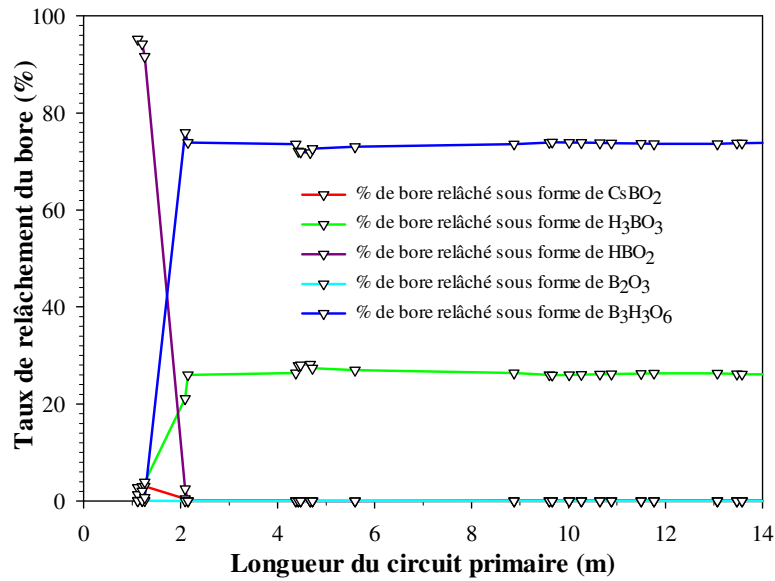


Figure VI-6 : Profil axial de la proportion de bore engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} à t = 14000 s

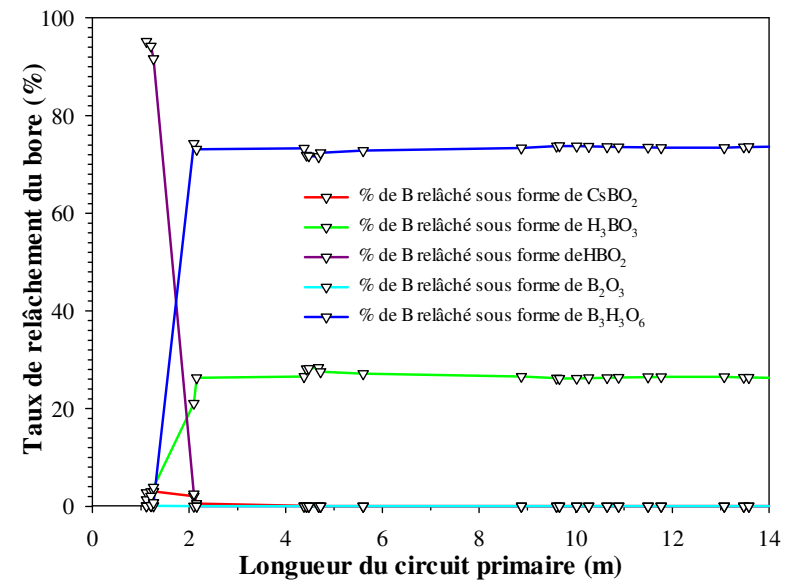


Figure VI-7 : Profil axial de la proportion de bore engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} et CsBO₂ à t = 14000 s

Parmi toutes les espèces de bore formées, l'espèce $B_3H_3O_6$ est largement majoritaire dans la branche chaude du circuit primaire. Cette augmentation de la fraction massique de $B_3H_3O_6$ dans le CP coïncide avec :

- la diminution du taux de HBO_2 qui est très présent jusqu'à deux mètres dans le CP donc à très hautes températures ($T > 1500$ K),
- l'augmentation de la fraction massique de H_3BO_3 .

Dans tous les cas de figure, la quantité de $CsBO_2$ correspond à une faible fraction par rapport aux espèces composées de bore dans le CP avec une fraction massique maximale de 3,7% à une distance de 1,3 mètres.

La comparaison plus fine des résultats montre que l'utilisation de la cinétique de formation de $CsBO_2$ dans SOPHAEROS conduit à une persistance de sa présence dans le CP. Ainsi, quelle que soit la phase considérée, cette espèce apparaît plus rapidement et reste plus longtemps dans le circuit primaire lorsque l'on prend en compte de la cinétique de formation de $CsBO_2$. A titre d'exemple, on observe :

- pour le système cinétique {I-O-H}, $CsBO_2$ est formé à 1,7% à deux mètres dans le CP,
- avec l'ajout de la cinétique de $CsBO_2$, $CsBO_2$ représente 2,5% du bore total à deux mètres dans le CP.

II-5. Spéciation du césium

Les Figures VI-8 à VI-12 représentent la composition des espèces du césium le long du circuit primaire à $t = 12000$ s et à $t = 14000$ s, avec et sans ajout de la cinétique de la réaction (R_1). Les espèces formées sont principalement $CsBO_2$, CsI , $CsOH$, CsO_4Re et Cs_2MoO_4 .

Comme le montre la comparaison des Figures VI-8 et VI-9, la cinétique de formation de $CsBO_2$ impacte faiblement la spéciation du césium en phase aérosol bien que l'on constate une légère augmentation des fractions massiques en $CsBO_2$ et en CsO_4Re au détriment du CsI et du $CsOH$. La destruction du métaborate de césium est ralentie par la cinétique lorsqu'elle est prise en compte.

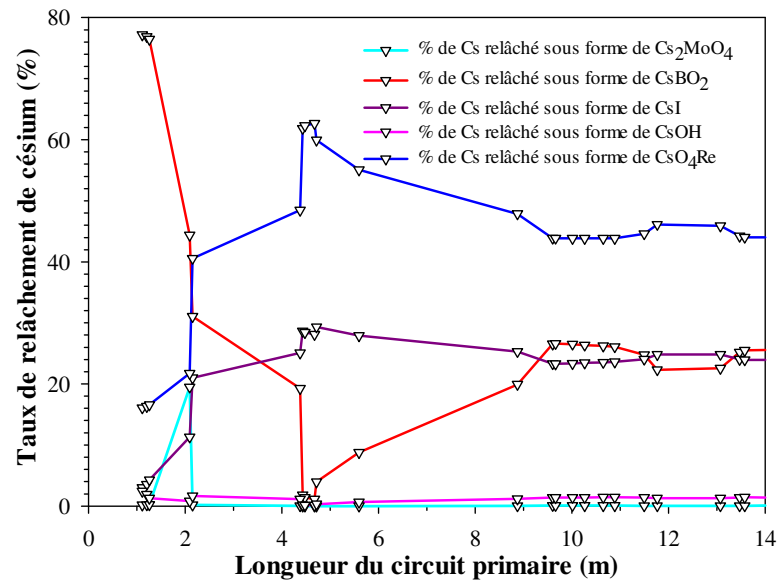


Figure VI-8 : Profil axial de la proportion de césium engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} à $t = 12000$ s

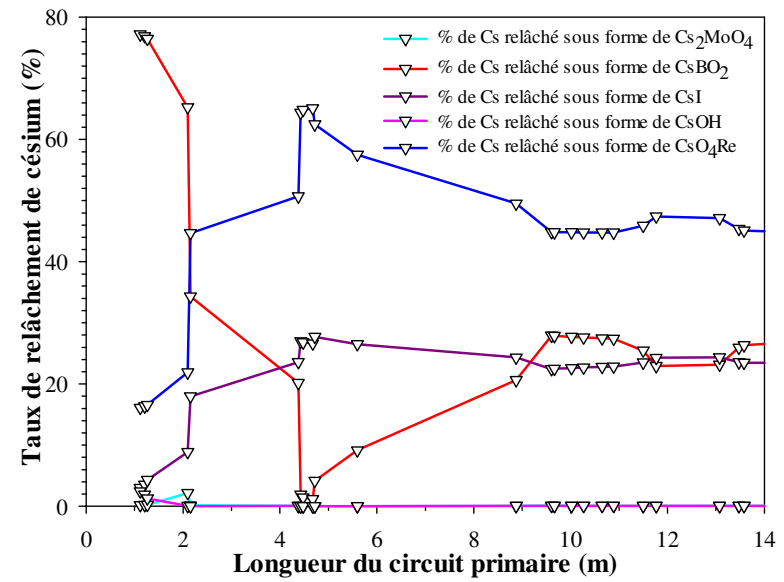


Figure VI-9: Profil axial de la proportion de césium engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} et $CsBO_2$ à $t = 12000$ s

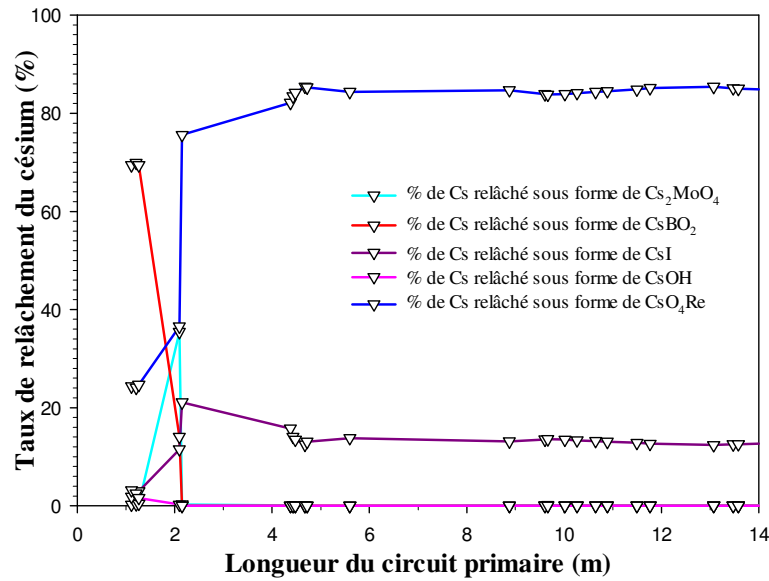


Figure VI-10 : Profil axial de la proportion de césium engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} à $t = 14000$ s

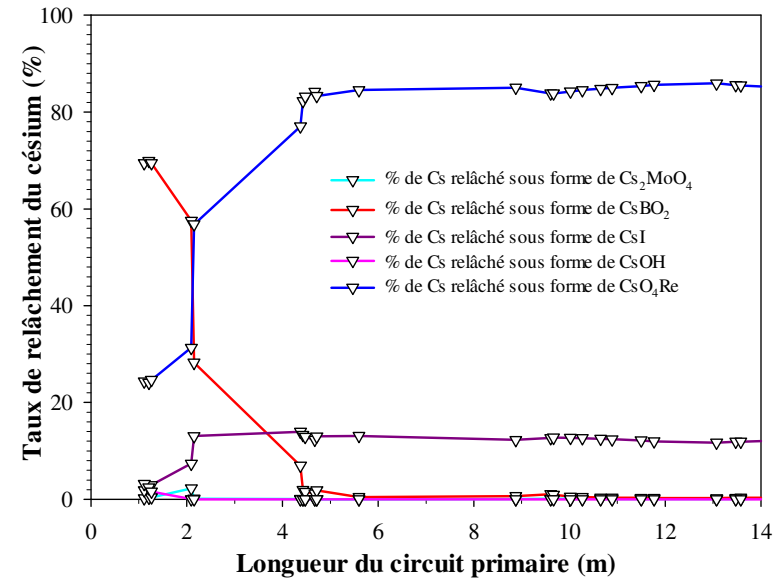


Figure VI-11 : Profil axial de la proportion de césium engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} et $CsBO_2$ à $t = 14000$ s

La comparaison des Figures VI-10 et VI-11 montre la persistance accrue de CsBO₂ en phase gazeuse au détriment de CsI. En phase gazeuse, la cinétique de CsBO₂ impacte plus fortement la spéciation du césium qu'en phase aérosol avec une plus forte présence de CsBO₂ dans le circuit primaire. A titre d'exemple, la Figure VI-10 montre une baisse importante de la fraction massique en CsBO₂ qui atteint une valeur inférieure à 0,5% à une distance de deux mètres dans le CP. Au même endroit du CP, la fraction de CsBO₂ atteint 2,3% lorsque la cinétique de CsBO₂ est utilisée (Cf. Figure VI-11). Cette augmentation de la fraction massique en CsBO₂ s'accompagne d'une diminution de celle de CsI. Ainsi, on passe d'une fraction massique en CsI d'au maximum 21% en l'absence de la cinétique de la réaction (R₁) à environ 13% lorsque celle-ci est activée.

II-6. Spéciation de l'iode

Les Figures VI-12 à VI-15 représentent la composition des espèces en iode le long du circuit primaire à $t = 12000$ s et à $t = 14000$ s, avec et sans ajout de la cinétique de la réaction (R₁). Les espèces formées sont principalement I, I₂, HI, CsI et Cs₂I₂.

L'examen des Figures VI-12 et VI-13 montre que quelle que soit la modélisation appliquée, la proportion de CsI est largement en excès par rapport au HI avec une fraction massique allant à plus de 90 % dans le CP. Cependant, la Figure VI-13 montre une persistance accrue HI avec ajout de la cinétique de formation de CsBO₂.

La comparaison des Figures VI-14 et VI-15 montre qu'en phase gazeuse la production de HI augmente lorsqu'est activée la cinétique de formation de CsBO₂. Cette variation du taux de production de HI concorde avec les observations quant à l'augmentation de la fraction massique en CsBO₂ et à la diminution de la fraction en CsI.

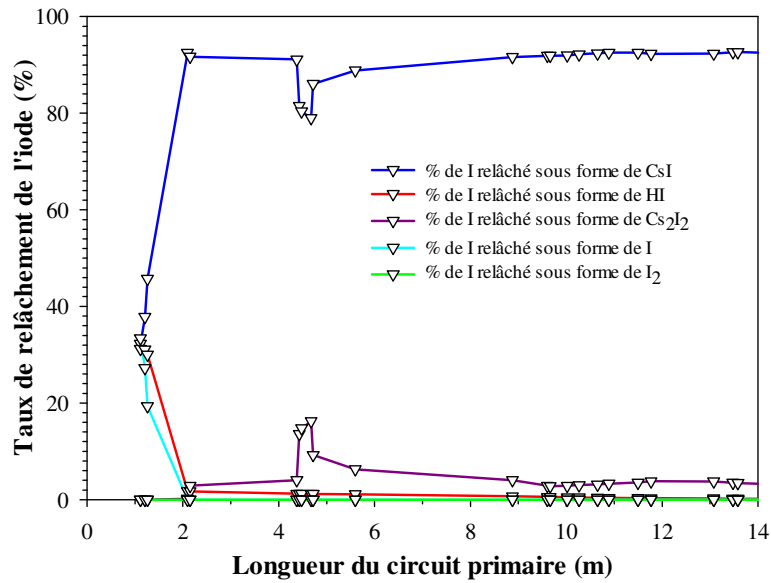


Figure VI-12 : Profil axial de la proportion d'iode engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} à $t = 12000$ s

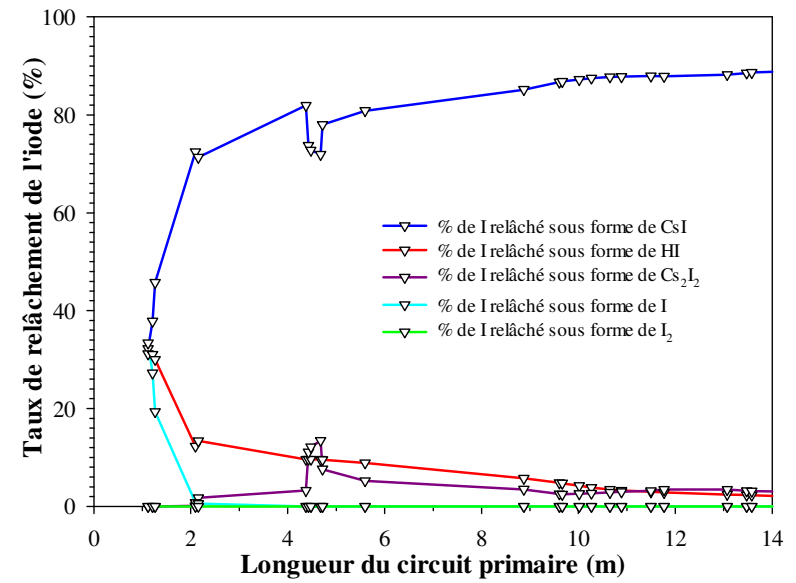


Figure VI-13 : Profil axial de la proportion d'iode engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} et CsBO₂ à $t = 12000$ s

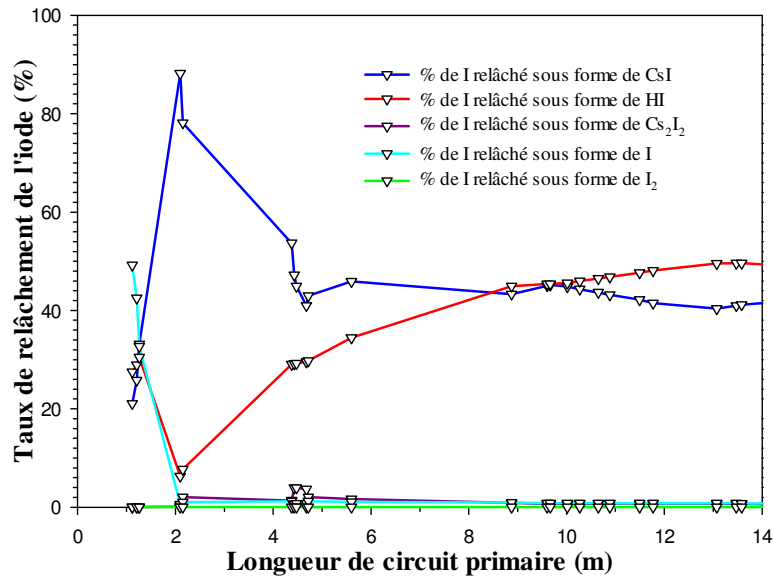


Figure VI-14 : Profil axial de la proportion d'iode engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I-O-H} à $t = 14000$ s

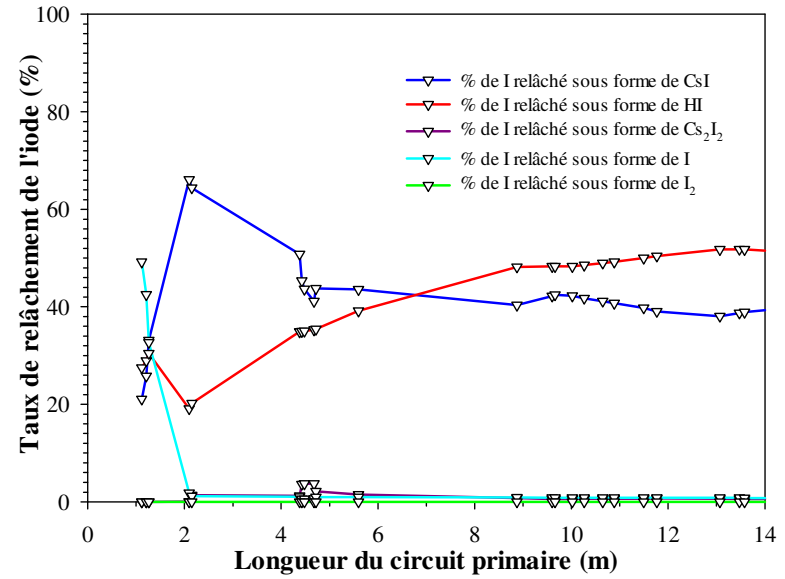


Figure VI-15 : Profil axial de la proportion d'iode engagée dans différentes espèces avec le système cinétique {I,O,H} et $CsBO_2$ à $t = 14000$ s

La Figure VI-16 montre clairement que la fraction relâchée de HI (g) dans l'enceinte en activant la cinétique de la réaction (R_1) (cf. courbe rouge Figure VI-16) est supérieure à celle obtenue avec une approche à l'équilibre pour $CsBO_2$ (cf. courbe rose Figure VI-16). Ce résultat s'explique par la limitation de la consommation de HI qui réagit avec $CsBO_2$ pour former CsI car comme on a moins de $CsBO_2$ en phase gazeuse, la formation de CsI est donc réduite.

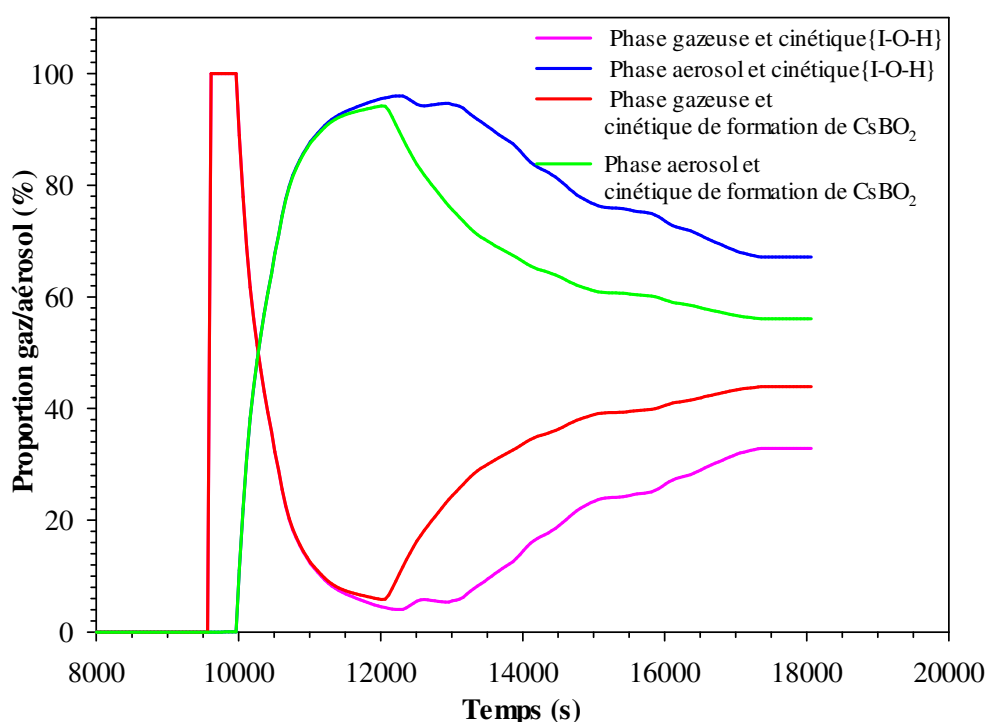


Figure VI-16 : Evolution de la proportion gaz/aérosol d'iode entrant dans l'enceinte de confinement au cours du temps.

Le Tableau VI-3 récapitule les résultats de la simulation pour l'iode avec et sans activation de la cinétique de formation de $CsBO_2$. Il faut préciser que le principe des techniques expérimentales de mesure mises en œuvre dans l'essai FPT3 pour mesurer l'iode gazeux dans l'EC ne permet pas de connaître l'espèce gazeuse iodée qui a été formée.

Tableau VI-3 : Fraction gazeuse d'iode relâchée à la brèche du CP lors de l'essai FPT3

	% gazeux atteignant l'enceinte de confinement (% i.i.)
Sans cinétique de $CsBO_2$	21,8 (HI)
Cinétique de $CsBO_2$	29,1 (HI)
Valeur expérimentale [3]	32,5

La comparaison de la fraction aérosol n'est pas pertinente compte tenu de la formation au cours de l'essai d'un bouchon de bore à l'entrée du générateur de vapeur et non-modélisé dans le calcul qui a probablement eu pour effet de piéger les aérosols formés par impaction. Expérimentalement, 1,6% i.i d'iode sous forme particulaire a atteint l'EC (37,2% i.i. prédit par la simulation avec activation de la cinétique CsBO₂).

III- Conclusions

Le transport dans le CP pour l'essai FPT3 a été modélisé par ASTEC/SOPHAEROS en version standard, c'est-à-dire avec l'hypothèse d'équilibre chimique pour CsBO₂ et ensuite avec ajout des cinétiques de formation de CsBO₂. Cette cinétique a été établie à partir de la constante de vitesse de la réaction (R₁) estimée par nos calculs (chapitre V). Les résultats de ces deux simulations ont montré que l'utilisation de la cinétique de formation de CsBO₂ avait un impact non négligeable sur l'estimation du taux de présence de CsBO₂ dans le circuit primaire. Cette augmentation en quantité de CsBO₂ coïncide globalement avec une diminution de CsI et une augmentation de HI conformément à l'équilibre établi par la réaction (R₄) entre ces composés. La valeur du taux de relâchement d'iode en phase gazeuse estimée à l'aide de la cinétique de la réaction (R₁) montre un accord plus pertinent avec la valeur issue de la littérature que sans l'utilisation de cette cinétique.

IV- Références

- [1] F. Cousin, K. Dieschbourg, F. Jacq, Nucl. Eng. Des., 238 (2008) 2430.
- [2] M.H. Kaye, IRSN Internal Report : ASTEC/SOPHAEROS database validation, Part 2 : Iodine Species 2004.
- [3] F. Payot, T. Haste, B. Biard, F. Bot-Robin, J. Devoy, Y. Garnier, J. Guillot, C. Manenc, P. March, FPT3 final report, IRSN report DPAM/DIR-2011-206, PHEBUS PF IP/11/589, July 2011.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

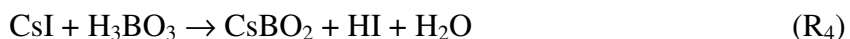
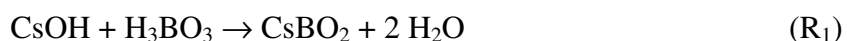
Lors de l'accident grave survenant à un réacteur à eau pressurisée équipé de barres de contrôle en carbure de bore, l'augmentation de la température au sein du cœur du réacteur fait fondre le combustible et ces barres de contrôle laissant s'échapper une quantité massive de produits de fission et de produits issus de l'oxydation du B_4C comme par exemple l'acide orthoborique H_3BO_3 . Celui-ci réagit lors de son transport dans le circuit primaire avec le césium pour former du métaborate de césium ($CsBO_2$) au détriment de l'iodure de césium (CsI), favorisant ainsi la formation d'iodure d'hydrogène (HI).

L'objectif de ce travail a été de déterminer dans quelle mesure les borates de césium et plus particulièrement $CsBO_2$ influence la production de HI. Afin de valider et compléter les données existantes sur ces espèces dans la base de données thermodynamiques du logiciel de simulation des accidents graves, une approche utilisant les outils de chimie théorique a été entreprise afin de déterminer les paramètres thermo-cinétiques des espèces de type $Cs_xB_yO_z$ et plus particulièrement ceux des réactions impliquant la formation de $CsBO_2$.

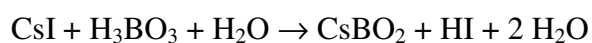
Une exploration exhaustive de la SEP aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ a tout d'abord été entreprise et a permis de mettre à jour 29 structures optimisées des espèces de type $Cs_xB_yO_z$ parmi lesquelles 14 peuvent être considérées comme relativement stable à 300 K. Les propriétés thermo-chimiques ($\Delta_f H^\circ_{298K}$, S°_{298K} , $C_p(T)$) ont été estimées pour chacune de ces 14 espèces à partir des énergies potentielles estimées aux niveaux de théories B3LYP/aug-cc-pVnZ et CCSD(T)/aug-cc-pVnZ ($n = T, Q, 5$) sur les géométries précédemment optimisées. Ces résultats ont fait l'objet d'une extrapolation de type CBS(aTaQa5) développée par Peterson et al. à partir des énergies potentielles estimées aux niveaux de théories précédents. Les valeurs calculées de $\Delta_f H^\circ_{298K}$ pour $CsBO_2$ et $Cs_2B_2O_4$ sont en bon accord avec les valeurs tirées de la littérature. Les simulations conduites en conditions AG dans le circuit primaire montrent que parmi ces 14 espèces, seules les deux monomères du $CsBO_2$ sont formés en proportions importantes.

Dans l'objectif de mieux comprendre le comportement du CsBO₂ en présence de vapeur d'eau, une étude du processus de microsolvatation du monomère le plus stable de CsBO₂ a été entreprise. 54 complexes moléculaires comportant de 1 à 4 molécules d'eau ont été localisés sur la SEP au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVDZ. A partir des géométries optimisées de ces agrégats, les énergies potentielles ont été estimées aux niveaux de théorie B3LYP/aug-cc-pVnZ (n = D, T, Q) permettant ainsi d'obtenir la valeur CBS(aDaTaQ) par la relation de Peterson et al.. Des corrections BSSE ont été estimées pour ces deux types de réactions en utilisant la méthode counterpoise. La stabilité thermodynamique de chaque complexe moléculaire en fonction de la température a été discutée à partir des valeurs calculées d'enthalpie libre standard. Deux types de réactions d'hydratation ont été étudiées (totale et successive) en prenant en compte le complexe moléculaire le plus stable (MC1a, MC2a, MC3a et MC4a). Les résultats obtenus montrent que les formes hydratées de CsBO₂ n'existent que pour des températures inférieures à 550 K avec une déshydratation successive lorsqu'on passe de 300 à 500 K.

Une étude cinétique a été par la suite effectuée afin d'améliorer la connaissance de la réactivité de CsBO₂ et plus particulièrement de deux réactions conduisant à sa formation :



L'exploration de SEP au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p) pour la réaction (R₁) a permis de localiser de nombreux points stationnaires (complexes moléculaires et états de transition) montrant que cette réaction n'est pas élémentaire. Afin d'explorer la SEP de la réaction (R₄), une première approche a été effectuée en recherchant des points stationnaires à partir de géométries initiales proches de celles des réactifs CsI et H₃BO₃. Aucun état de transition n'a été localisé sur la SEP, tous les calculs aboutissent à la dissociation de CsI en présence d'eau formant alors CsOH et HI. Une deuxième approche a consisté à effectuer une exploration de la SEP côté produits (CsBO₂, HI et H₂O). De nombreux points stationnaires ont été localisés sur la SEP. Leurs structures présentent des analogies avec celles de la réaction (R₁) avec la présence en plus d'un fragment HI lié au fragment CsOH par une liaison intermoléculaire. Comme les espèces CsOH et HI peuvent être formés par la réaction entre CsI et H₂O, on peut considérer que la réaction (R₄) entre CsI et H₃BO₃ se conduit comme une réaction microsolvatée:



Dans le cadre de l'étude énergétique des réactions (R₁) et (R₄), l'estimation de $\Delta_r H_{0K}$ a montré que ces réactions sont endothermiques et que les valeurs calculées au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d,p) sont en bon accord avec la littérature. L'étape déterminante pour la réaction (R₁) est dictée par la valeur de la barrière énergétique liée à l'état de transition TS1b. Les paramètres cinétiques ont donc été estimés à partir des propriétés moléculaires et énergétiques de CsOH, H₃BO₃ et TS1b en utilisant la version canonique de la théorie de l'état de transition. A notre connaissance, il s'agit de la première détermination des paramètres d'Arrhenius pour la réaction (R₁). L'étude énergétique de la réaction (R₄) a permis de montrer que la présence de HI favorise la réaction en abaissant les valeurs des barrières énergétiques liées aux états de transition TS1c (TS3b) et TS2b.

Les résultats obtenus lors du chapitre V sur la formation de CsBO₂ par la réaction (R₁) ont été appliqués à l'interprétation de l'essai PHEBUS-FPT3 à l'aide du logiciel ASTEC/SOPHAEROS. Deux simulations ont été effectuées : une en version standard c'est-à-dire avec l'hypothèse d'équilibre chimique pour CsBO₂, et une autre avec ajout de la cinétique de formation de CsBO₂. Les résultats de ces deux simulations ont montré que l'utilisation de la cinétique de formation de CsBO₂ avait un impact non négligeable sur la persistance du CsBO₂ dans le circuit primaire, à savoir que sa décomposition en CsOH est ralentie par des effets cinétiques en comparaison d'une approche à l'équilibre thermochimique. Cette augmentation du taux de présence de CsBO₂ coïncide globalement avec une diminution de CsI et une augmentation de HI car la réaction entre CsOH et HI pour former CsI est plus faible. Finalement, la valeur du taux de relâchement d'iode en phase gazeuse estimée à l'aide de la cinétique de la réaction (R₁) montre un accord plus pertinent avec la valeur mesurée expérimentalement.

L'ensemble de ce travail sera valorisé par la suite. Les résultats obtenus dans le chapitre III seront soumis au Journal of Molecular Modeling fin 2013 tandis que ceux des chapitres IV à VI feront l'objet de publications à soumettre en 2014.

Ces travaux de recherche seront également complétés par l'étude d'autres systèmes réactionnels mettant en jeu des espèces contenant du bore comme par exemple l'acide borique HBO₂. On pourra s'intéresser notamment à ses réactions vis-à-vis de CsOH et CsI.

GLOSSAIRE

Glossaire

A

AG : Accident Grave

AIC : Alliage Argent-Indium-Cadmium des barres de contrôle

ASTEC : Accidental Source Term Evaluation Code

B

BSSE : Basis Set Superposition Error

C

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives

CHIP : Chimie de l'Iode dans le circuit Primaire

CIPR : Commission Internationale de Protection Radiologique

[en Anglais **ICRP** : International Commission on Radiological Protection]

CP : Circuit Primaire

E

EAS : Circuit d'aspersion de l'Enceinte

EC : Enceinte de confinement

EDF : Electricité de France

G

GV : Générateur de Vapeur

GWj/t : GigaWatt jour par tonne (unité de taux de combustion du combustible). C'est une unité usuelle donnant le niveau d'irradiation des assemblages combustibles, exprimée sous la forme de l'énergie extraite de l'assemblage en réacteur par tonne d'uranium initial.

I

ICB : Interaction Corium-Béton

INES : International Nuclear Event Scale

IPSN : Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire

IRSN : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

L

LOCA : Loss Of Coolant Accident (Accident par perte de réfrigérant)

M

MOX : Mixed OXide

MWe : MégaWatt électrique correspondant à la puissance électrique dégagée par un réacteur

P

PF : Produit de Fission

R

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

RIA : Reactivity Initiated Accident (accident de réactivité)

RIS : circuit d'injection de sécurité [En anglais **SIS** : Safety Injection System]

S

SEP : Surface d'Energie Potentielle

T

TMI-2 : Three Mile Island reactor n°2

ANNEXE A

PARAMETRES STRUCTURAUX ET
ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION A 298 K
DES ESPECES DE TYPE B_YO_ZH

Annexe A

Paramètres structuraux et enthalpies standard de formation à 298 K des espèces de type B_yO_zH

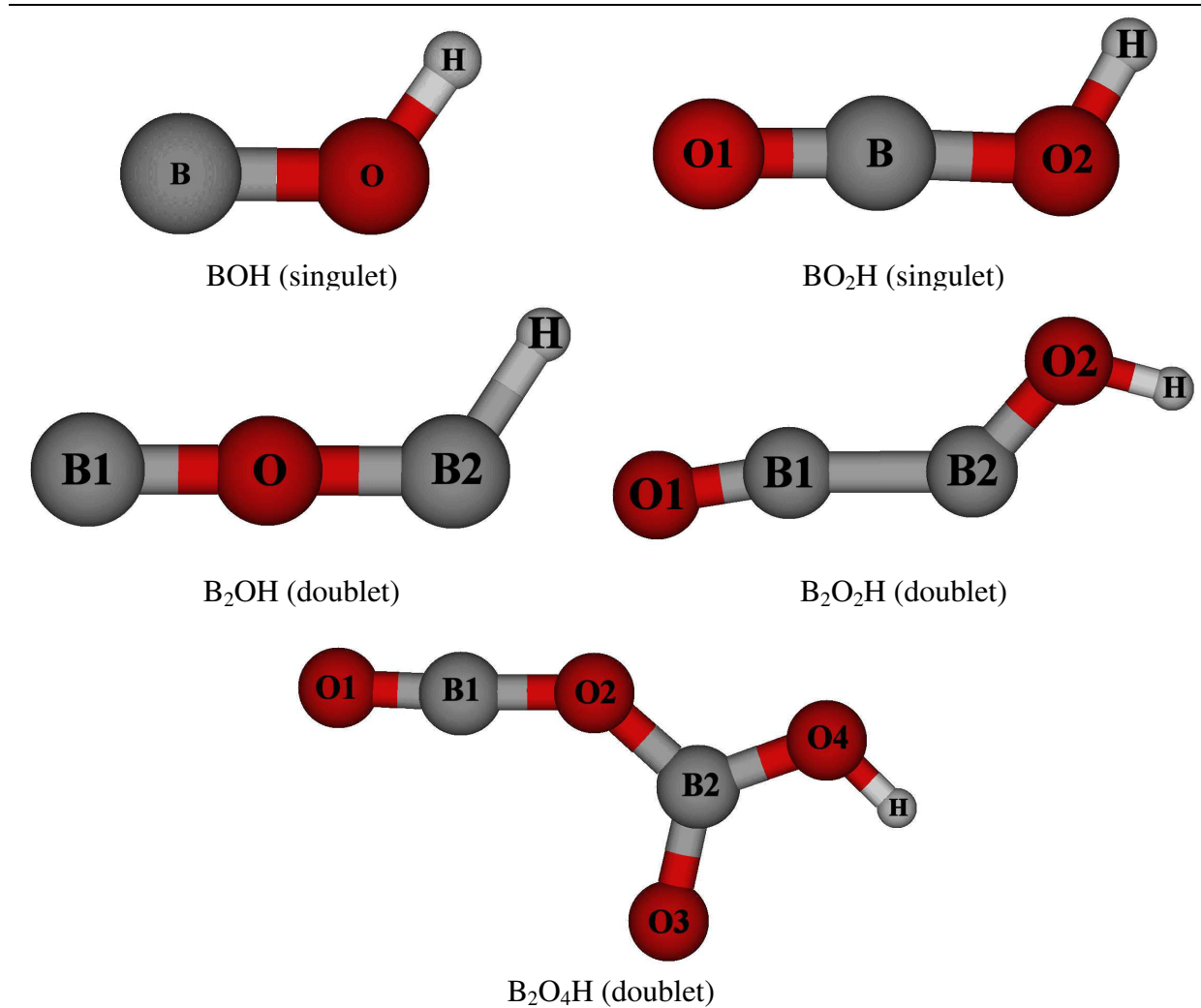


Figure A-1 : Représentation schématique des structures des espèces de types B_yO_zH

Tableau A-1: Paramètres géométriques des espèces de type B_yO_zH calculés à différents niveaux de théorie

Espèces	Paramètres géométriques	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ	Valeurs littérature
BOH (singulet)	$r(B-O)$, Å	1,297	1,297	1,296 ^a , 1,313 ^b [1]
	$r(H-O)$, Å	0,965	0,965	0,963 ^a , 0,968 ^b [1]
	$\alpha(HOB)$, °	124,6	124,7	125 ^a , 120 ^b [1]
BO ₂ H (singulet)	$r(B-O_1)$, Å	1,213	1,213	1,211 ^a , 1,223 ^b [1]
	$r(B-O_2)$, Å	1,325	1,325	1,322 ^a , 1,337 ^b [1]
	$r(H-O_2)$, Å	0,961	0,961	0,959 ^a , 0,965 ^b [1]
	$\alpha(O_1BO_2)$, Å	177,3	177,1	177 ^a , 178 ^b [1]
	$\alpha(BO_2H)$, °	117,5	118,0	118 ^a , 114 ^b [1]
B ₂ OH (doublet)	$\alpha(O_1BO_2H)$	180,0	180,0	
	$r(B_1-O)$, Å	1,300	1,300	1,302 ^a , 1,318 ^b [1]
	$r(B_2-O)$, Å	1,344	1,345	1,345 ^a , 1,370 ^b [1]
	$r(H-B_2)$, Å	1,191	1,191	1,194 ^a , 1,199 ^b [1]
	$\alpha(B_1OB_2)$, °	180,0	180,0	174 ^a , 152 ^b [1]
B ₂ O ₂ H (doublet)	$\alpha(OB_2H)$, °	122,9	123,0	122 ^a , 120 ^b [1]
	$\alpha(B_1OB_2H)$, °	0,0	0,0	
	$r(B_1-O_1)$, Å	1,208	1,208	
	$r(B_2-O_2)$, Å	1,326	1,326	
	$r(B_1-B_2)$, Å	1,649	1,649	
	$r(H-O_1)$, Å	0,964	0,964	
	$\alpha(O_1B_1B_2)$, °	171,1	171,1	
	$\alpha(B_1B_2O_2)$, °	131,7	131,7	
B ₂ O ₄ H (doublet)	$\alpha(B_2O_2H)$, °	116,3	116,6	
	$\alpha(O_1B_1B_2O_2)$, °	180,0	180,0	
	$\alpha(B_1B_2O_2H)$, °	180,0	180,0	
	$r(B_1-O_1)$, Å	1,212	1,212	
	$r(B_1-O_2)$, Å	1,318	1,318	
	$r(B_2-O_2)$, Å	1,381	1,381	
	$r(B_2-O_3)$, Å	1,359	1,361	
	$r(B_2-O_4)$, Å	1,354	1,354	
	$r(O_4-H)$, Å	0,962	0,962	
	$\alpha(O_1B_1O_2)$, °	177,0	177,2	
	$\alpha(B_1O_2B_2)$, °	137,7	137,7	
	$\alpha(O_2B_2O_3)$, °	119,5	119,6	
$\alpha(O_2B_2O_4)$, °	119,3	118,2		
$\alpha(B_2O_4H)$, °	115,8	116,1		
$\alpha(O_1B_1O_2B_2)$, °	180,0	180,0		
$\alpha(B_1O_2B_2O_3)$, °	0,0	0,0		
$\alpha(B_1O_2B_2O_4)$, °	180,0	180,0		
$\alpha(O_2B_2O_4H)$, °	180,0	180,0		

^a Valeur calculée au niveau de théorie B3PW91/6-311+G(2df,2pd). ^b Valeur calculée avec la méthode CBS-Q.

Tableau A-2 : Fréquences vibrationnelles ajustées^a en cm⁻¹ pour les espèces de type B_vO_zH calculées au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ^b

Espèces	Fréquences vibrationnelles
BOH	560, 1380, 3675
(singulet)	<i>566, 1380, 3686</i>
BO ₂ H	441, 491, 908, 997, 2012, 3727
(singulet)	<i>443, 495, 906, 999, 2013, 3740</i>
B ₂ OH	111, 135, 912, 1033, 1472, 2521
(doublet)	<i>107, 132, 915, 1035, 1477, 2537</i>
B ₂ O ₂ H	179, 259, 449, 575, 622, 968, 1395, 1907, 3660
(doublet)	<i>180, 259, 449, 574, 624, 970, 1397, 1911, 3676</i>
B ₂ O ₄ H	62, 90, 321, 382, 419, 491, 516, 611, 721, 939, 1085, 1336, 1345, 2017, 3719
(doublet)	<i>64, 91, 322, 383, 425, 494, 519, 614, 724, 940, 1087, 1336, 1347, 2019, 3732</i>

^a Facteurs d'ajustement: 0,965 [2] et 0,970 [2] respectivement aux niveaux de théorie B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. ^b Valeurs calculées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ sont indiquées en italique.

Tableau A-3 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour le conformère de type singulet BOH

Niveaux de théorie	Géométrie	
	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ
Energie potentielle	Atomisation	
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-39,6	-39,5
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-43,8	-43,7
B3LYP/aug-cc-pV5Z	-45,0	-44,9
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	-46,8	-46,7
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	-46,3	-46,2
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	-46,3	-46,2
	Atomisation	
Energie potentielle	Corrections core-valence	
	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-19,9	-20,0
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-37,5	-37,6
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-42,0	-42,1
CCSD(T)/CBS(Halkier/aTaQ)	-50,3	-50,5
CCSD(T)/CBS(Halkier/aQa5)	-46,7	-46,9
CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)	-44,6	-44,7

Tableau A-4 : Enthalpies standard de formation à 298 K et à 0 K calculées en kJ.mol⁻¹ à différents niveaux de théorie pour le conformère de type singulet BO₂H

Niveaux de théorie	Géométrie	
	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ
Energie potentielle	Atomisation	
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-537,0	-536,9
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-544,6	-544,5
B3LYP/aug-cc-pV5Z	-546,8	-546,7
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	-550,1	-550,0
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	-549,1	-548,9
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	-548,0	-547,9
	Atomisation	
Energie potentielle	Corrections core-valence	
	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-497,7	-497,9
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-530,6	-530,8
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-538,9	-539,1
CCSD(T)/CBS(Halkier/aTaQ)	-554,6	-554,9
CCSD(T)/CBS(Halkier/aQa5)	-547,6	-547,8
CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)	-543,7	-543,9

Tableau A-5 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en kJ.mol⁻¹ à différents niveaux de théorie pour le conformère de type doublet B₂OH

Niveaux de théorie	Géométrie	
	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ
Energie potentielle	Atomisation	
B3LYP/aug-cc-pVTZ	144,2	144,3
B3LYP/aug-cc-pVQZ	138,1	138,2
B3LYP/aug-cc-pV5Z	137,1	137,2
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	133,7	133,8
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	136,1	136,2
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	136,5	136,7
	Atomisation	
Energie potentielle	Corrections core-valence	
	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	198,3	198,0
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	174,4	174,1
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	168,4	168,1
CCSD(T)/CBS(Halkier/aTaQ)	157,0	156,7
CCSD(T)/CBS(Halkier/aQa5)	162,0	161,7
CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)	164,9	164,6

Tableau A-6 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en kJ.mol⁻¹ à différents niveaux de théorie pour le conformère de type doublet B₂O₂H

Niveaux de théorie	Géométrie	
	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ
Energie potentielle	Atomisation	
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-304,1	-304,0
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-312,8	-312,6
B3LYP/aug-cc-pV5Z	-314,9	-314,7
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	-319,1	-318,9
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	-317,1	-316,9
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	-316,1	-315,9
	Atomisation	
Energie potentielle	Corrections core-valence	
	cc-pwCVTZ	aug-cc-pwCVTZ
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-237,2	-237,6
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-274,2	-274,5
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-283,5	-283,8
CCSD(T)/CBS(Halkier/aTaQ)	-301,2	-301,5
CCSD(T)/CBS(Halkier/aQa5)	-293,3	-293,6
CCSD(T)/CBS(Peterson/aTaQa5)	-288,9	-289,2

Tableau A-7 : Enthalpies standard de formation à 298 K calculées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents niveaux de théorie pour le conformère de type doublet $\text{B}_2\text{O}_4\text{H}$

Niveaux de théorie	Géométrie	
	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ
Energie potentielle	Atomisation	
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1010,3	-1010,1
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-1023,5	-1023,3
B3LYP/aug-cc-pV5Z	-1027,4	-1027,2
B3LYP/CBS(Halkier/aTaQ)	-1033,2	-1033,0
B3LYP/CBS(Halkier/aQa5)	-1031,5	-1031,2
B3LYP/CBS(Peterson/aTaQa5)	-1029,6	-1029,4

Références pour l'Annexe A

- [1] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 1419.
 [2] R.D. Johnson III, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, 2013. <http://cccbdb.nist.gov/>.

ANNEXE B

FREQUENCES VIBRATIONNELLES ET ENTROPIES
MOLAIRES STANDARD A 298 K
DES COMPLEXES MOLECULAIRES DE TYPE
 $\text{CsOBO} + n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3$ ET 4)

Annexe B

Fréquences vibrationnelles et entropies molaires standard à 298 K des complexes moléculaires de type CsOBO + n H₂O (n = 1, 2, 3 et 4)

Tableau B-1: Fréquences vibrationnelles ajustées^a (cm⁻¹) des complexes moléculaires de type CsOBO + H₂O

Espèces	Fréquences vibrationnelles
MC1a	52, 71, 148, 185, 200, 266, 535, 560, 618, 818, 1064, 1623, 1898, 3013, 3758
MC1b	36, 47, 138, 178, 188, 238, 538, 563, 579, 766, 1063, 1607, 1929, 3161, 3767
MC1c	8, 48, 50, 70, 143, 229, 360, 567, 567, 665, 1082, 1616, 1932, 3436, 3753

^aFacteur d'ajustement : 0,970 [1]

Tableau B-2: Fréquences vibrationnelles ajustées^a (cm⁻¹) des complexes moléculaires de type CsOBO + 2 H₂O

Espèces	Fréquences vibrationnelles
MC2a	23, 46, 54, 104, 141, 156, 172, 178, 252, 263, 514, 524, 558, 604, 753, 800, 1071, 1600, 1622, 1910, 3064, 3219, 3759, 3767
MC2b	8, 42, 50, 72, 131, 161, 182, 204, 247, 316, 490, 555, 562, 605, 791, 891, 1064, 1612, 1633, 1905, 2922, 3157, 3755, 3762
MC2c	36, 50, 52, 79, 147, 189, 206, 250, 253, 320, 492, 523, 563, 586, 860, 920, 1066, 1602, 1647, 1906, 2930, 3106, 3750, 3751
MC2d	21, 32, 57, 78, 140, 191, 200, 232, 236, 321, 485, 523, 561, 602, 819, 907, 1064, 1582, 1629, 1899, 2846, 3269, 3756, 3757
MC2e	31, 39, 58, 80, 139, 186, 193, 234, 251, 320, 479, 529, 561, 605, 815, 920, 1064, 1581, 1631, 1898, 2834, 3276, 3755, 3758
MC2f	66, 74, 77, 113, 126, 130, 147, 158, 202, 243, 466, 505, 548, 603, 717, 784, 1065, 1592, 1613, 1900, 3223, 3273, 3761, 3762
MC2g	6, 36, 39, 57, 125, 153, 176, 194, 229, 287, 490, 561, 568, 603, 718, 842, 1059, 1607, 1630, 1928, 2987, 3288, 3764, 3765
MC2h	7, 53, 59, 74, 100, 145, 164, 200, 230, 303, 421, 485, 551, 590, 600, 711, 1075, 1600, 1653, 1911, 3300, 3458, 3726, 3765
MC2i	26, 44, 56, 107, 143, 150, 171, 185, 228, 243, 512, 532, 564, 570, 726, 771, 1054, 1599, 1608, 1931, 3194, 3244, 3765, 3766
MC2j	22, 29, 43, 55, 152, 179, 185, 223, 235, 286, 486, 533, 561, 574, 806, 871, 1057, 1602, 1629, 1926, 3028, 3203, 3753, 3759
MC2k	12, 18, 49, 52, 60, 136, 167, 192, 203, 239, 372, 529, 559, 580, 661, 731, 1071, 1605, 1614, 1929, 3235, 3414, 3757, 3763

^aFacteur d'ajustement : 0,970 [1]

Tableau B-3: Fréquences vibrationnelles ajustées^a (cm⁻¹) des complexes moléculaires de type CsOBO + 3 H₂O

Espèces	Fréquences vibrationnelles
MC3a	33, 38, 56, 60, 62, 131, 139, 145, 152, 158, 165, 231, 242, 259, 480, 506, 508, 555, 591, 716, 769, 779, 1064, 1594, 1606, 1619, 1911, 3119, 3231, 3281, 3760, 3764, 3764
MC3b	7, 33, 43, 52, 59, 130, 142, 159, 175, 181, 223, 243, 251, 267, 452, 507, 515, 555, 604, 779, 792, 822, 1080, 1599, 1623, 1633, 1917, 3121, 3172, 3253, 3754, 3758, 3758
MC3c	14, 36, 43, 51, 71, 120, 139, 155, 180, 192, 221, 244, 255, 309, 479, 504, 510, 559, 580, 711, 833, 903, 1078, 1600, 1605, 1644, 1918, , 3014, 3155, 3313, 3749, 3751, 3769
MC3d	40, 43, 49, 74, 78, 119, 126, 136, 152, 167, 210, 230, 255, 282, 456, 480, 503, 562, 600, 710, 798, 846, 1064, 1602, 1610, 1636, 1903, 3124, 3243, 3286, 3748, 3755, 3760
MC3e	33, 47, 58, 58, 87, 121, 134, 181, 189, 202, 204, 230, 338, 339, 429, 480, 530, 560, 598, 709, 797, 1007, 1063, 1594, 1599, 1631, 1899, 2607, 3324, 3379, 3749, 3749, 3752
MC3f	42, 55, 60, 80, 81, 111, 130, 146, 159, 164, 239, 243, 263, 439, 480, 495, 553, 565, 577, 626, 756, 827, 1066, 1584, 1607, 1610, 1904, 3140, 3205, 3536, 3631, 3755, 3760
MC3g	24, 42, 46, 56, 73, 88, 129, 177, 192, 203, 263, 283, 310, 352, 461, 499, 518, 563, 586, 754, 896, 1018, 1067, 1576, 1598, 1646, 1905, 2819, 2987, 3371, 3743, 3751, 3762
MC3h	33, 37, 67, 81, 91, 131, 158, 172, 181, 208, 225, 237, 238, 421, 458, 517, 565, 586, 610, 723, 787, 839, 1064, 1592, 1601, 1647, 1903, 3164, 3274, 3434, 3576, 3751, 3757
MC3i	22, 37, 72, 78, 98, 148, 166, 187, 190, 212, 216, 233, 236, 429, 460, 531, 577, 586, 684, 744, 754, 837, 1061, 1592, 1602, 1654, 1905, 3221, 3278, 3437, 3469, 3755, 3756
MC3j	36, 41, 41, 66, 66, 144, 148, 149, 169, 171, 174, 223, 224, 226, 497, 498, 544, 574, 575, 672, 762, 768, 1046, 1608, 1609, 1628, 1933, 3205, 3210, 3288, 3762, 3762, 3763
MC3k	23, 47, 48, 66, 72, 122, 145, 175, 190, 198, 207, 233, 310, 405, 447, 504, 549, 570, 580, 756, 782, 925, 1066, 1593, 1624, 1661, 1909, 3066, 3311, 3407, 3578, 3751, 3752
MC3l	12, 27, 38, 49, 55, 70, 85, 110, 151, 173, 181, 204, 237, 252, 263, 521, 558, 605, 622, 636, 718, 803, 1070, 1571, 1615, 1624, 1909, 3061, 3331, 3603, 3674, 3759, 3776
MC3m	16, 58, 62, 76, 77, 94, 108, 119, 128, 142, 166, 200, 216, 277, 387, 446, 470, 531, 562, 614, 670, 709, 1063, 1592, 1603, 1641, 1904, 3323, 3431, 3497, 3718, 3760, 3764
MC3n	31, 39, 48, 57, 78, 108, 129, 177, 194, 200, 243, 288, 323, 395, 433, 525, 548, 563, 586, 688, 785, 945, 1067, 1579, 1607, 1671, 1906, 2836, 3403, 3477, 3574, 3751, 3754
MC3o	9, 29, 62, 73, 76, 81, 94, 110, 126, 150, 178, 182, 210, 235, 258, 487, 545, 578, 609, 629, 706, 776, 1064, 1571, 1600, 1626, 1900, 3223, 3369, 3592, 3674, 3762, 3775

^aFacteur d'ajustement : 0,970 [1].

Tableau B-4: Fréquences vibrationnelles ajustées^a (cm⁻¹) des complexes moléculaires de type CsOBO + 4 H₂O

Espèces	Fréquences vibrationnelles
MC4a	16, 26, 29, 42, 56, 59, 74, 123, 128, 136, 143, 151, 165, 171, 222, 230, 234, 298, 463, 472, 496, 531, 557, 583, 694, 739, 753, 845, 1066, 1591, 1600, 1608, 1629, 1916, 3084, 3232, 3281, 3324, 3754, 3764, 3765, 3766
MC4b	16, 26, 31, 42, 54, 63, 66, 117, 132, 134, 137, 148, 166, 218, 226, 235, 250, 275, 443, 470, 488, 508, 558, 583, 713, 718, 777, 819, 1076, 1600, 1603, 1605, 1634, 1920, 3170, 3268, 3278, 3305, 3749, 3757, 3761, 3766
MC4c	19, 27, 33, 38, 44, 57, 65, 132, 143, 150, 165, 175, 187, 222, 238, 239, 255, 275, 450, 474, 484, 498, 563, 582, 740, 763, 783, 856, 1068, 1595, 1599, 1613, 1627, 1916, 3154, 3177, 3259, 3276, 3751, 3753, 3762, 3762
MC4d	25, 31, 34, 43, 58, 65, 88, 128, 134, 137, 145, 166, 171, 218, 232, 237, 243, 301, 467, 477, 489, 501, 559, 573, 691, 734, 808, 890, 1067, 1593, 1598, 1603, 1638, 1916, 3082, 3197, 3290, 3331, 3750, 3751, 3765, 3766
MC4e	1, 11, 30, 39, 54, 57, 60, 61, 102, 121, 132, 137, 144, 149, 158, 191, 200, 229, 242, 258, 475, 499, 506, 556, 590, 720, 776, 777, 1064, 1579, 1597, 1611, 1621, 1910, 3128, 3227, 3279, 3679, 3761, 3764, 3764, 3778
MC4f	12, 25, 34, 36, 44, 58, 69, 135, 139, 157, 180, 187, 221, 228, 238, 246, 267, 303, 455, 469, 499, 505, 559, 583, 780, 819, 822, 885, 1074, 1599, 1600, 1629, 1639, 1917, 3052, 3171, 3184, 3265, 3750, 3751, 3753, 3758
MC4g	18, 33, 42, 55, 57, 78, 109, 121, 128, 136, 173, 185, 196, 199, 222, 226, 327, 327, 425, 475, 494, 516, 555, 587, 688, 711, 780, 981, 1079, 1592, 1598, 1603, 1630, 1915, 2720, 3320, 3348, 3400, 3749, 3750, 3752, 3769
MC4h	12, 17, 26, 35, 47, 51, 67, 121, 140, 153, 173, 188, 216, 224, 234, 267, 282, 323, 471, 481, 492, 508, 558, 583, 717, 792, 866, 956, 1077, 1587, 1602, 1615, 1635, 1920, 3022, 3144, 3219, 3287, 3748, 3751, 3757, 3768
MC4i	12, 24, 37, 46, 54, 63, 79, 117, 128, 147, 179, 186, 197, 219, 244, 275, 305, 342, 462, 486, 503, 507, 560, 581, 713, 750, 863, 999, 1079, 1577, 1598, 1603, 1644, 1918, 2914, 3049, 3310, 3376, 3744, 3752, 3762, 3769
MC4j	32, 45, 45, 54, 57, 78, 107, 128, 129, 134, 146, 153, 172, 213, 223, 239, 242, 422, 462, 476, 484, 534, 564, 576, 621, 710, 742, 789, 1064, 1583, 1600, 1607, 1622, 1905, 3236, 3244, 3298, 3539, 3611, 3754, 3762, 3762
MC4k	12, 27, 45, 62, 68, 82, 85, 128, 135, 161, 172, 192, 205, 219, 230, 237, 239, 408, 447, 488, 506, 559, 575, 602, 707, 712, 771, 827, 1077, 1589, 1595, 1603, 1644, 1919, 3187, 3299, 3324, 3448, 3594, 3750, 3757, 3767
MC4l	22, 30, 48, 50, 61, 71, 74, 122, 146, 147, 181, 187, 228, 239, 246, 248, 257, 416, 494, 499, 505, 562, 579, 584, 643, 762, 776, 818, 1066, 1590, 1603, 1615, 1634, 1914, 3160, 3181, 3244, 3541, 3607, 3753, 3754, 3759
MC4m	13, 31, 43, 46, 52, 73, 79, 118, 133, 146, 153, 167, 173, 213, 221, 225, 275, 277, 459, 469, 475, 499, 577, 583, 739, 784, 825, 844, 1062, 1591, 1609, 1632, 1641, 1907, 3115, 3181, 3263, 3274, 3752, 3752, 3755, 3757

^aFacteur d'ajustement : 0.970 [1].

Tableau B-4 (suite) : Fréquences vibrationnelles ajustées^a (cm⁻¹) des complexes moléculaires de type CsOBO + 4 H₂O

Espèces	Fréquences vibrationnelles
MC4n	19, 27, 29, 38, 47, 56, 63, 121, 133, 140, 145, 150, 155, 172, 200, 221, 256, 262, 366, 412, 470, 498, 543, 589, 606, 654, 718, 761, 1067, 1591, 1595, 1613, 1621, 1917, 3161, 3321, 3413, 3500, 3741, 3756, 3761, 3762
MC4o	12, 20, 42, 47, 57, 65, 119, 120, 138, 148, 171, 174, 192, 210, 214, 232, 304, 395, 435, 495, 501, 538, 566, 575, 701, 742, 762, 912, 1078, 1591, 1601, 1622, 1658, 1920, 3108, 3329, 3344, 3450, 3573, 3751, 3768
MC4p	27, 38, 48, 55, 64, 77, 85, 129, 135, 146, 161, 188, 218, 222, 230, 244, 260, 427, 449, 490, 533, 559, 565, 578, 695, 724, 801, 827, 1063, 1587, 1594, 1599, 1623, 1916, 3196, 3228, 3295, 3356, 3645, 3757, 3760, 3765
MC4q	10, 26, 36, 43, 55, 67, 104, 121, 124, 151, 177, 180, 197, 218, 241, 283, 312, 385, 422, 504, 516, 536, 559, 581, 676, 710, 774, 911, 1078, 1579, 1601, 1606, 1668, 1918, 2928, 3316, 3415, 3505, 3569, 3752, 3753, 3768
MC4r	25, 26, 45, 61, 63, 72, 87, 118, 131, 138, 173, 178, 230, 237, 249, 262, 302, 440, 473, 497, 525, 557, 567, 582, 653, 726, 829, 869, 1067, 1598, 1607, 1618, 1647, 1913, 3025, 3152, 3286, 3499, 3629, 3745, 3748, 3766
MC4s	12, 32, 36, 39, 53, 58, 63, 80, 95, 136, 141, 149, 163, 181, 203, 217, 237, 251, 260, 494, 507, 553, 586, 608, 634, 693, 762, 783, 1064, 1570, 1599, 1615, 1622, 1910, 3111, 3228, 3373, 3596, 3675, 3761, 3765, 3777
MC4t	16, 22, 25, 35, 44, 49, 62, 122, 130, 146, 162, 167, 179, 212, 221, 244, 261, 280, 453, 461, 507, 511, 561, 573, 727, 771, 807, 825, 1051, 1582, 1604, 1614, 1629, 1930, 3109, 3177, 3272, 3383, 3749, 3758, 3761, 3763
MC4u	8, 25, 35, 37, 48, 61, 62, 143, 150, 164, 165, 176, 184, 198, 207, 230, 231, 288, 466, 491, 498, 527, 565, 576, 709, 768, 780, 841, 1044, 1607, 1608, 1618, 1628, 1932, 3142, 3191, 3265, 3278, 3751, 3758, 3759, 3760
MC4v	27, 33, 37, 43, 64, 64, 74, 122, 138, 144, 156, 168, 175, 198, 199, 222, 223, 286, 433, 486, 500, 520, 570, 574, 685, 744, 760, 838, 1046, 1576, 1607, 1620, 1634, 1933, 3076, 3231, 3293, 3408, 3754, 3760, 3760, 3761
MC4w	8, 9, 40, 40, 41, 49, 66, 67, 101, 141, 141, 143, 161, 168, 171, 205, 211, 223, 224, 226, 493, 498, 541, 575, 577, 671, 761, 768, 1047, 1582, 1612, 1614, 1632, 1931, 3211, 3213, 3292, 3678, 3762, 3762, 3763, 3776
MC4x	34, 35, 42, 60, 69, 72, 91, 125, 141, 154, 176, 184, 226, 232, 239, 241, 249, 411, 497, 509, 523, 550, 572, 575, 619, 708, 806, 814, 1045, 1600, 1608, 1620, 1635, 1934, 3138, 3177, 3268, 3552, 3620, 3750, 3751, 3760
MC4y	35, 35, 44, 62, 62, 66, 109, 112, 126, 126, 144, 178, 178, 189, 197, 203, 203, 221, 391, 420, 420, 431, 562, 562, 662, 679, 679, 702, 1041, 1600, 1600, 1601, 1606, 1933, 3386, 3392, 3392, 3461, 3749, 3749, 3751

^aFacteur d'ajustement : 0,970 [1].

Tableau B-5: Entropies molaires standard à 298 K (S°_{298K}) exprimées en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Espèces	MC1a	MC1b	MC1c												
S°_{298K}	375,02	386,38	413,16												
Espèces	MC2a	MC2b	MC2c	MC2d	MC2e	MC2f	MC2g	MC2h	MC2i	MC2j	MC2k				
S°_{298K}	448,73	460,92	441,25	449,41	443,85	439,52	472,02	466,46	450,90	458,43	485,59				
Espèces	MC3a	MC3b	MC3c	MC3d	MC3e	MC3f	MC3g	MC3h	MC3i	MC3j	MC3k	MC3l	MC3m	MC3n	MC3o
S°_{298K}	512,37	525,14	517,00	506,85	497,93	495,36	505,76	493,57	493,85	511,89	503,66	547,22	525,38	502,96	542,99
Espèces	MC4a	MC4b	MC4c	MC4d	MC4e	MC4f	MC4g	MC4h	MC4i	MC4j					
S°_{298K}	595,86	594,41	588,29	582,39	657,21	589,27	573,46	596,90	583,86	567,86					
Espèces	MC4k	MC4l	MC4m	MC4n	MC4o	MC4p	MC4q	MC4r	MC4s	MC4t	MC4u	MC4v	MC4w	MC4x	MC4y
S°_{298K}	572,95	567,34	586,08	604,25	582,95	564,90	583,52	566,56	610,70	600,18	596,96	584,08	638,32	562,22	584,23

Références pour l'Annexe B

[1] R.D. Johnson III, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, 2013. <http://cccbdb.nist.gov/>.

Résumé :

Dans le cadre d'un accident nucléaire majeur, les produits résultant de la dégradation des barres de contrôle sont susceptibles d'influencer le transport de l'iode dans le Circuit Primaire (CP) d'un réacteur à eau pressurisée comme l'atteste les résultats du programme PHEBUS-PF. Trois essais expérimentaux PHEBUS-PF (FPT0, FPT1 et FPT2) ont été réalisés en présence de barres de contrôle en Argent-Indium-Cadmium (AIC) et un essai PHEBUS-PF (FPT3) avec des barres de contrôle constituées de carbure de bore (B_4C). Lors de l'essai FPT3 une fraction beaucoup plus importante d'iode gazeux à la brèche du CP a été observée. Il est suspecté que la formation de CsI soit limitée au profit de composés de type $Cs_xB_yO_z$ (en particulier le métaborate de césium $CsBO_2$). Les résultats de cette thèse permettent de consolider des données de type thermochimique concernant les borates de césium qui sont mal connues dans la littérature et d'acquérir des premières données cinétiques concernant les réactions conduisant à la formation du $CsBO_2$ ($CsI + H_3BO_3 \rightleftharpoons CsBO_2 + HI + H_2O$ et $CsOH + H_3BO_3 \rightleftharpoons CsBO_2 + 2 H_2O$). Afin d'accéder à ces grandeurs thermocinétiques, des outils de chimie théorique, la thermodynamique statistique et les théories cinétiques appropriées ont été mis en œuvre en prenant le soin de valider les méthodes employées. Ces données ont été prises en compte dans le code de simulation des accidents graves ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) et permettent de réconcilier les résultats de la simulation avec les données expérimentales concernant l'iode gazeux à la brèche pour l'essai PHEBUS FPT3.

Abstract:

As part of a major nuclear accident, the products resulting from the degradation of the control rods are likely to influence the transport of iodine in the Reactor Coolant System (RCS) of a pressurized water reactor as evidenced by the results of the Phebus-FP program. Three experimental Phebus-FP tests (FPT0, FPT1, and FPT2) were performed with Silver-Indium-Cadmium (AIC) control rods whereas in FPT3 test, the control rod is boron carbide (B_4C). For FPT3, a much larger fraction of gaseous iodine was observed at the RCS break. It is suspected that the CsI (caesium iodide) formation has been restricted due to $Cs_xB_yO_z$ (especially caesium metaborate $CsBO_2$) formation. The PhD results allow us to consolidate thermochemical data on cesium borates, which are poorly known in the literature, and to get first kinetic data for reactions leading to the formation of $CsBO_2$ ($CsI + H_3BO_3 \rightleftharpoons CsBO_2 + HI + H_2O$ and $CsOH + H_3BO_3 \rightleftharpoons CsBO_2 + 2 H_2O$). In order to estimate these thermokinetic parameters, theoretical chemistry tools were used, with the help of statistical thermodynamics and appropriate kinetic theories; a special care was dedicated to the validation of the applied methodologies. All data have been implemented in the severe accident simulation software ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) and allow us reconciling the simulation results with experimental data concerning gaseous iodine at the break for FPT3 test.

Mots clefs:

Réacteur à eau pressurisée – Accidents ; Réacteurs nucléaires – Cinétique ; Chimie physique et théorique ; Iode – Isotopes ; Borates ; Césium – Composés ; Thermochimie ; Thermodynamique statistique