

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

www.cea.fr

COLLOQUE SFGP GROUPE DE TRAVAIL THERMODYNAMIQUE

LES ÉLECTROLYTES

APPLICATION DE LA FORMULE SIT AUX SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES D'ACTINIDES

Thomas VERCOUTER

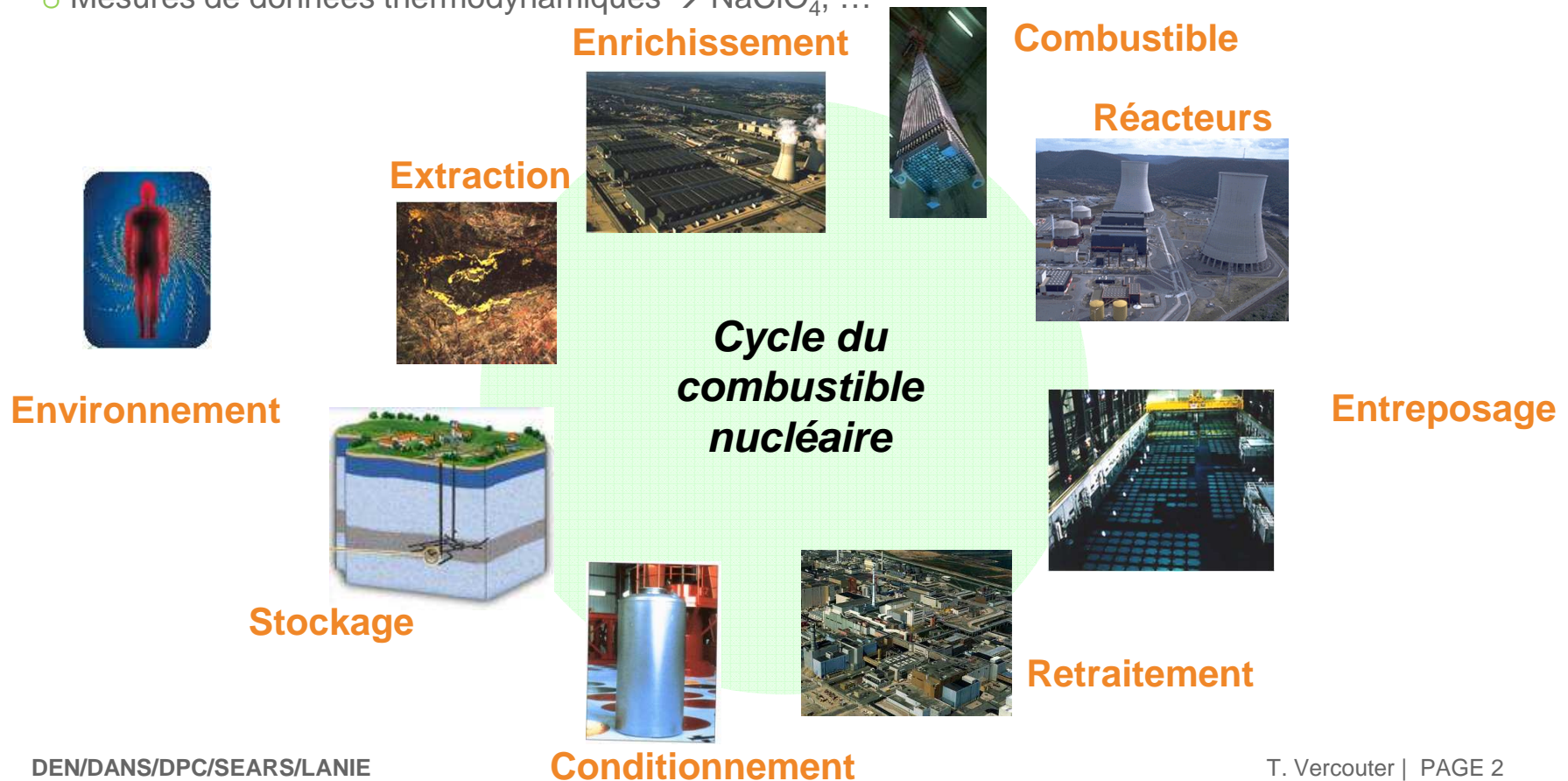
Laboratoire de développement analytique
nucléaire, isotopique et élémentaire (LANIE)

CEA Saclay

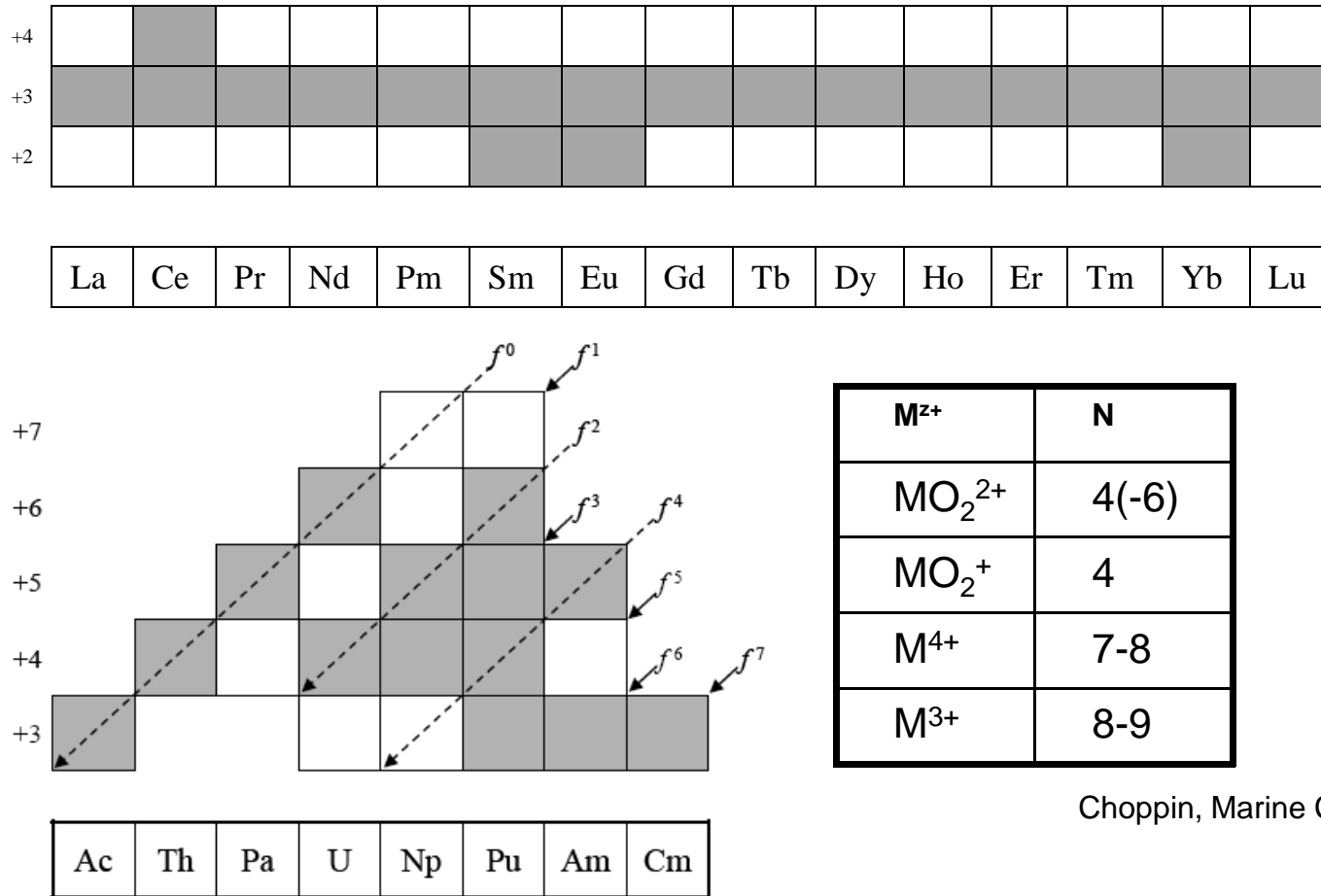
ECOLE DES MINES PARIS, 13 JUIN 2012

QUELS SONT LES MILIEUX CONCENTRÉS OÙ L'ON PEUT TROUVER DES ACTINIDES?

- Extraction de U du minerais → H_2SO_4 , Na_2CO_3
- Dissolution du combustible usé / retraitement → HNO_3 , HNO_3/HF
- Solutions d'analyse → HNO_3 , HNO_3/HF
- Effluents / concentrats radioactifs des usines
- Stockage profond des déchets radioactifs → $NaCl$, $CaCl_2$, ...
- Mesures de données thermodynamiques → $NaClO_4$, ...



ETAT D'OXYDATION DES ELEMENTS 4f ET 5f

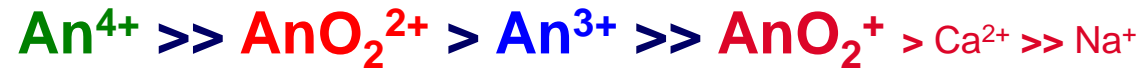


Choppin, Marine Chem., 2006

Fig. 2.1 Oxidation states of the light actinide elements and their electron configuration (*f* electrons).

Charges positives polarisent les molécules d'eau
→ hydrolyse des cations

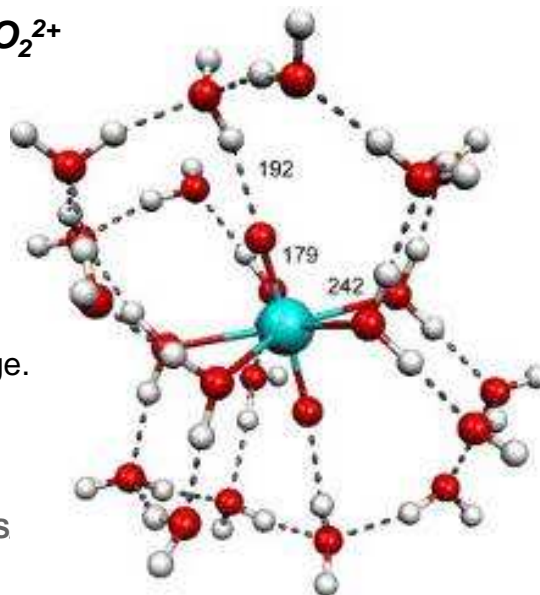
Ordre de stabilité des complexes d'actinides :



Charge localisée sur le métal

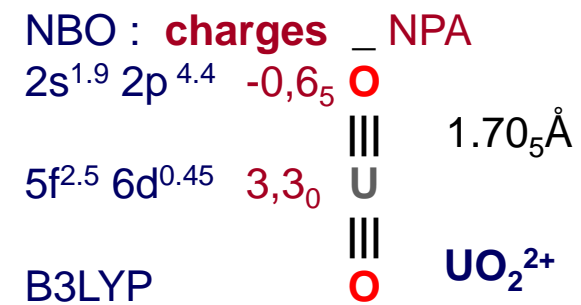


Le cation uranyle UO_2^{2+}



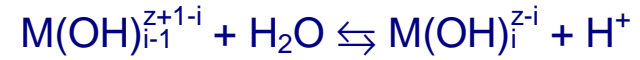
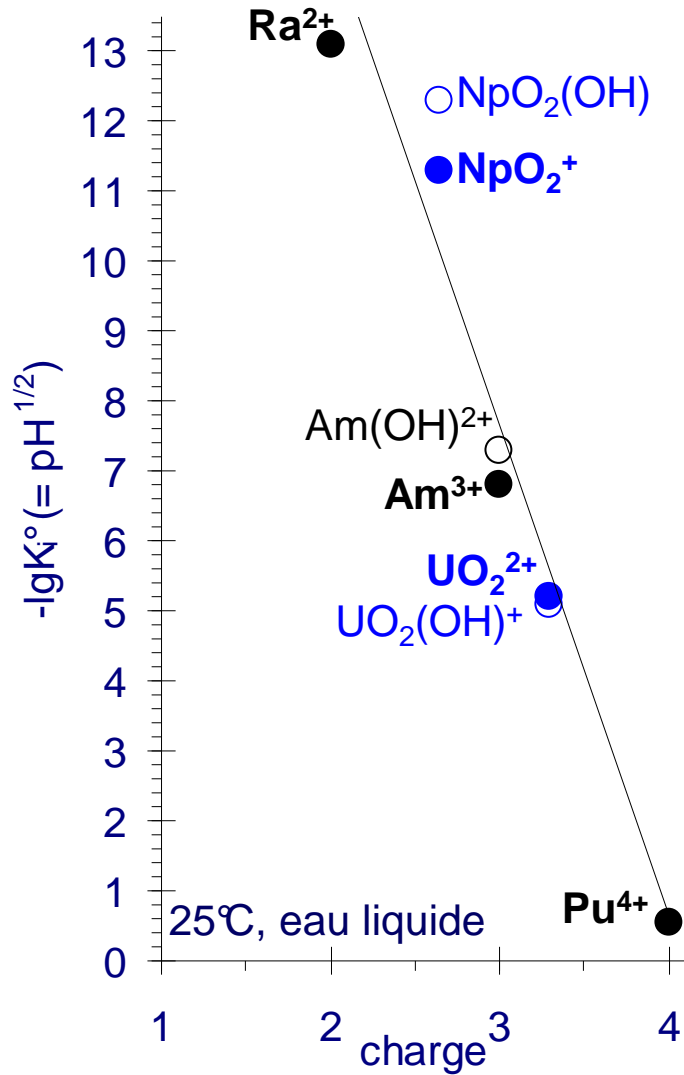
Siboulet, Marsden, Vitorge.
Chemical Physics, 2006.

DEN/DANS/DPC/SEARS



DFT calculations by P.Vitorge and C.Marsden

CORRÉLATION CONSTATE D'HYDROLYSE VS CHARGE



$$^*K_i^\circ = \frac{|\text{M}(\text{OH})_{i-1}^{z+1-i}|}{|\text{M}(\text{OH})_i^{z-i}| |\text{H}^+|}$$

avec $i = 1$ ou 2 , $|X|$ est l'activité de X

$\text{M}^{z+} = \text{Ra}^{2+}, \text{Am}^{3+}, \text{Pu}^{4+},$
 NpO_2^+ ou $\text{UO}_2^{2+}.$

Besoin de banques de données thermodynamiques (K°)
pour connaître la spéciation des éléments (actinides)

Applications : modélisation prédictive, calculs de solubilité,
mécanismes de transport, réactivité ...

LE PROJET *TDB* DE L'AEN-OCDE



Agence pour l'énergie nucléaire
Nuclear Energy Agency



*pour le stockage de déchets
de haute activité*

To make available a

- comprehensive,
- internally consistent,
- internationally recognized and
- quality-assured

chemical thermodynamic database for selected elements;

To meet the modelling requirements for safety assessments of radioactive waste repositories;

To promote an exchange of information on related activities being carried out in OECD NEA Member countries.



DÉFINITION DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ

Energie libre de Gibbs $G(T,P,n_i)$ d'un système uniforme

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

n_i : nb de moles du constituant i
 μ_i : potentiel chimique du constituant i

En solution, μ_i est décrit par l'activité a_i de l'ion i

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{a_i}{a_i^\circ} \right) \quad \text{Activité standard } a_i^\circ = 1$$

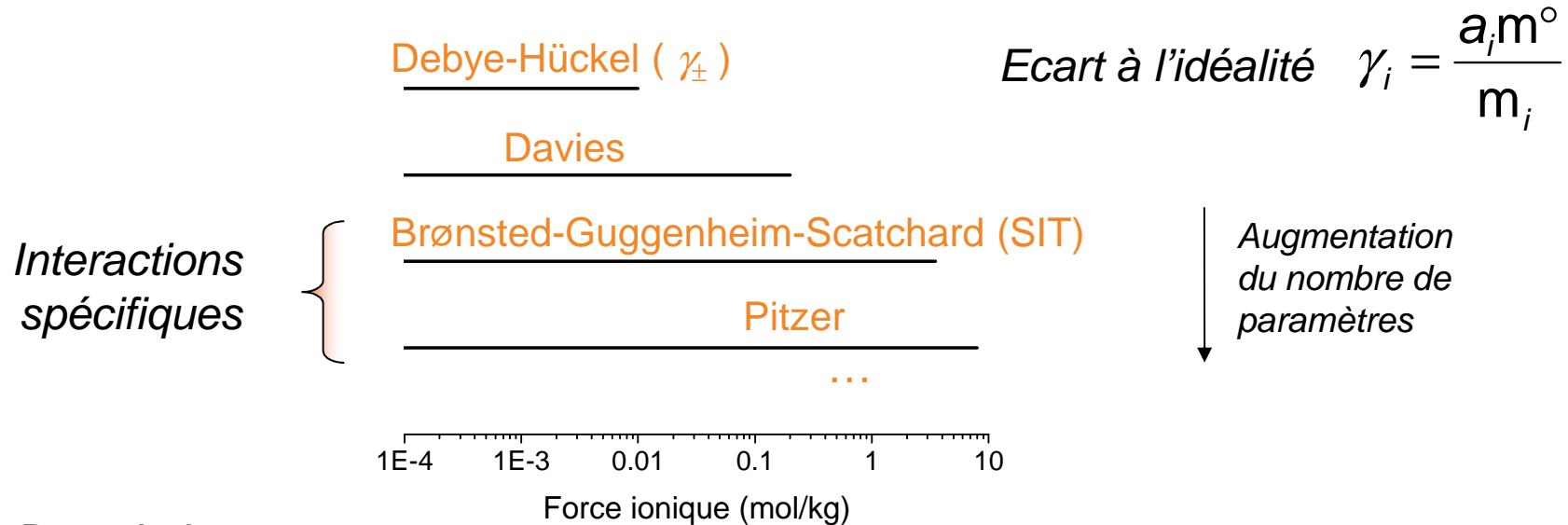
Etat standard

- électrolytes : une solution hypothétique à 1 mol.kg⁻¹ ($m^\circ = 1$)
 Quand la molalité $m \rightarrow 0$, $(a_i / m_i) \rightarrow 1$
 On définit le coefficient d'activité

$$\gamma_i = \frac{a_i m^\circ}{m_i} \quad \rightarrow \text{Ecart à l'idéalité}$$

- un état physiquement accessible

MODÈLES DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

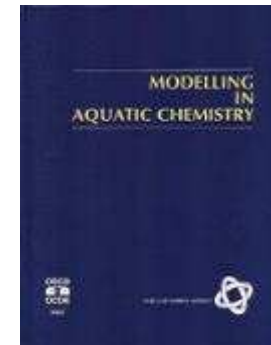


*Description
physique*

Binding Mean Spherical Approximation (BIMSA)

Avantages de la formule de la **Théorie de l'Interaction Spécifique** (SIT ou TIS en français) :

- Nombre restreint de paramètres, en général 1 seul ($\Delta\epsilon$) par équilibre
- Uniquement des interactions de pair cation – anion



Formule de Brønsted-Guggenheim-Scatchard (BGS) pour estimer les coefficients d'activité :

- Interaction nulle (à courte distance) entre ions de même signe de charge et pour les espèces neutres ;
- Terme de Debye-Hückel étendu + expansion linéaire à 1 variable: force ionique
→ formule SIT (Ciavatta 80's)

Pourquoi utiliser la SIT-BGS?

- Défauts connus, particulièrement pour les espèces chargées et à très faible et très forte force ionique I ;
- Outil adapté pour la comparaison de larges quantités de données provenant de source (techniques) différentes.
 - Applications à la compilation critique de données en chimie des actinides

APPLICATION DE LA FORMULE SIT



$${}^*\beta_n^\circ = \frac{\gamma_{\text{Am}(\text{OH})_n^{3-n}} \gamma_{\text{H}^+}^n}{\gamma_{\text{Am}^{3+}}} \times \frac{[\text{Am}(\text{OH})_n^{3-n}][\text{H}^+]^n}{[\text{Am}^{3+}]}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{{}^*\beta_n}$

→ Peut être maintenu constant à force ionique I_m constante

→ Formule SIT, valable pour $0 < I_m < \sim 4 \text{ mol kg}^{-1}$

$$\lg {}^*\beta_n(I_m) - \Delta z^2 D(I_m) - n \lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \lg {}^*\beta_n^\circ - \Delta \varepsilon m$$

Formule SIT simplifiée

→ $\Delta \varepsilon$ peut être déterminé

- à partir de ε_{ij} , issus de mesures de coeff. d'activité moyens, de coeff. osmotiques, ou de corrélations

- ou directement par ajustement sur des mesures de constantes d'équilibre; toutefois, $\Delta \varepsilon m$ est souvent \leq aux incertitudes sur $\lg {}^*\beta_n$

SIT

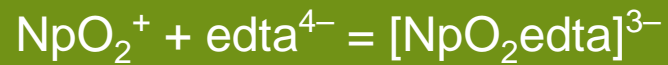
$$\lg \gamma_i = -z_i^2 D(I_m) + \sum_j \varepsilon_{i,j} m_j$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

$$D(I_m) = \frac{0.509 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}}$$

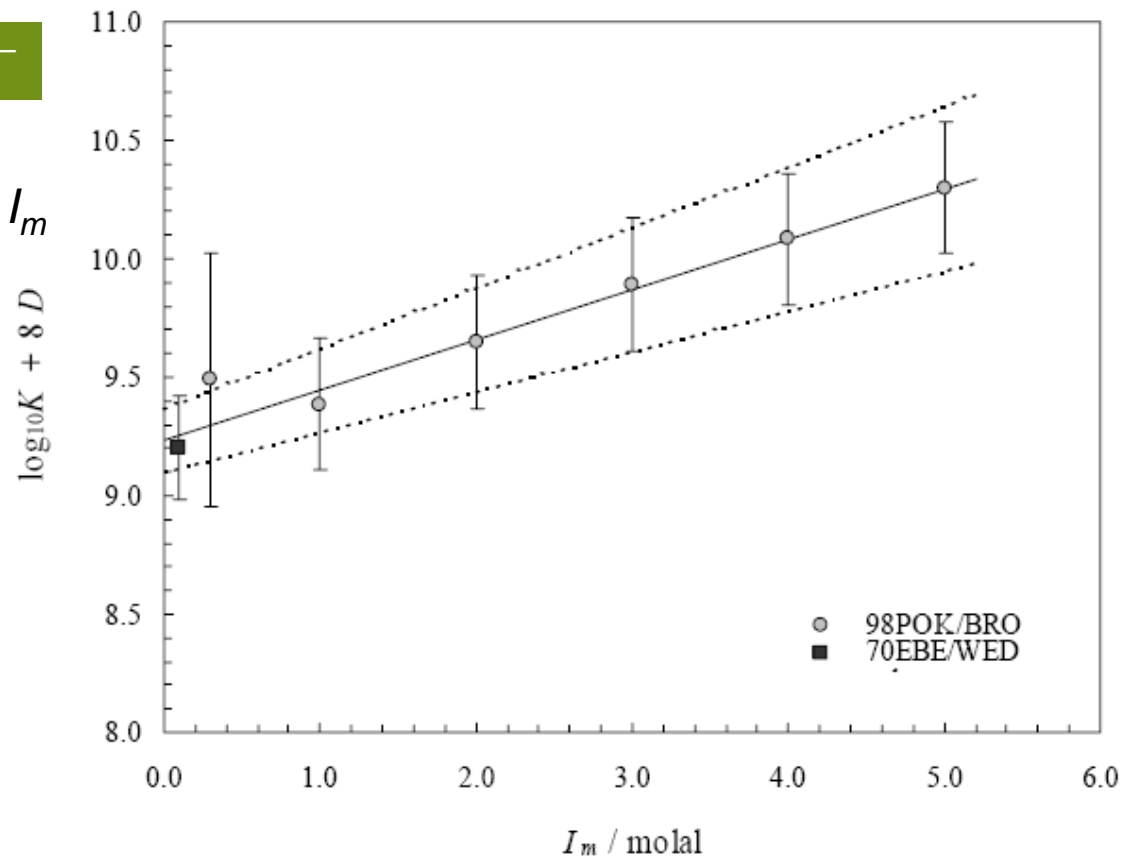
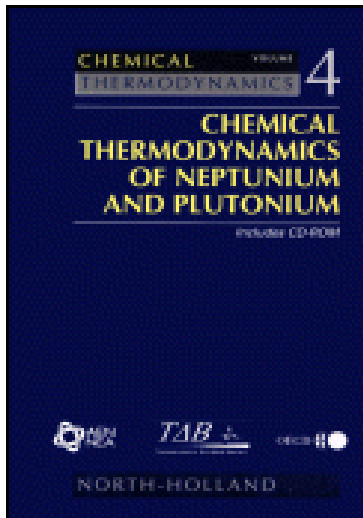
Extrapolation à force ionique nulle

$$\log_{10} K - \Delta z^2 D - n \lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \log_{10} K^\circ - \Delta \varepsilon I_m$$

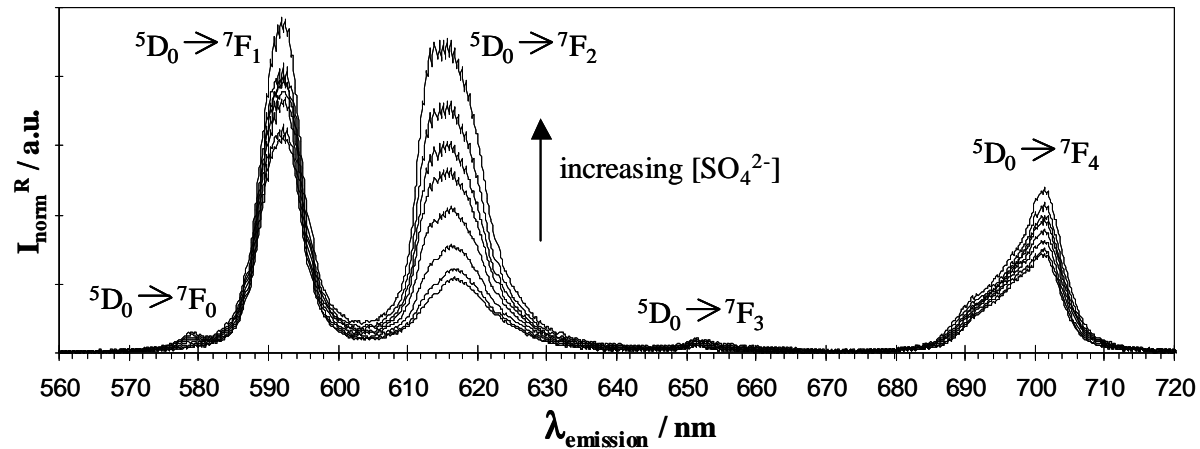


$$\Delta z^2 = 3^2 - (-4)^2 - 1^2 = -8$$

$$\log_{10} K + 8 D = \log_{10} K^\circ - \Delta \varepsilon I_m$$



SLRT = technique sensible à la spéciation et non intrusive

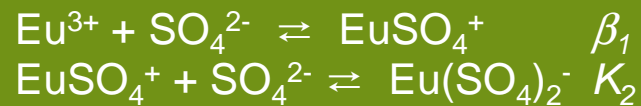


■ Conditions chimiques étendues

■ $[\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow 0,3 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} > 3$;

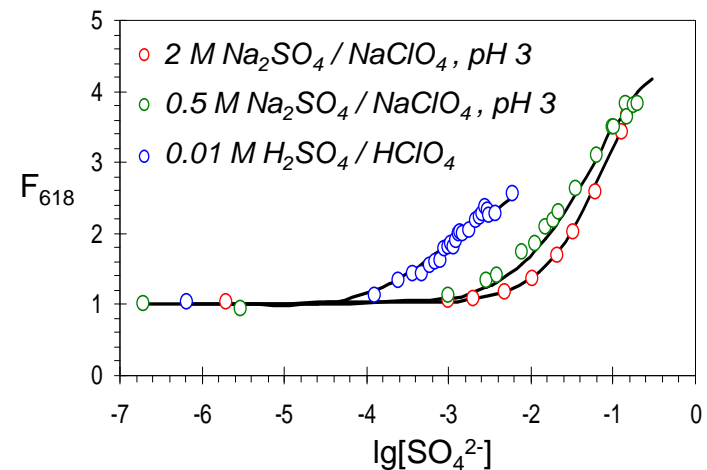
■ $0 < I < 2,2 \text{ mol L}^{-1}$

(mélange de sels NaClO_4 + Na_2SO_4)



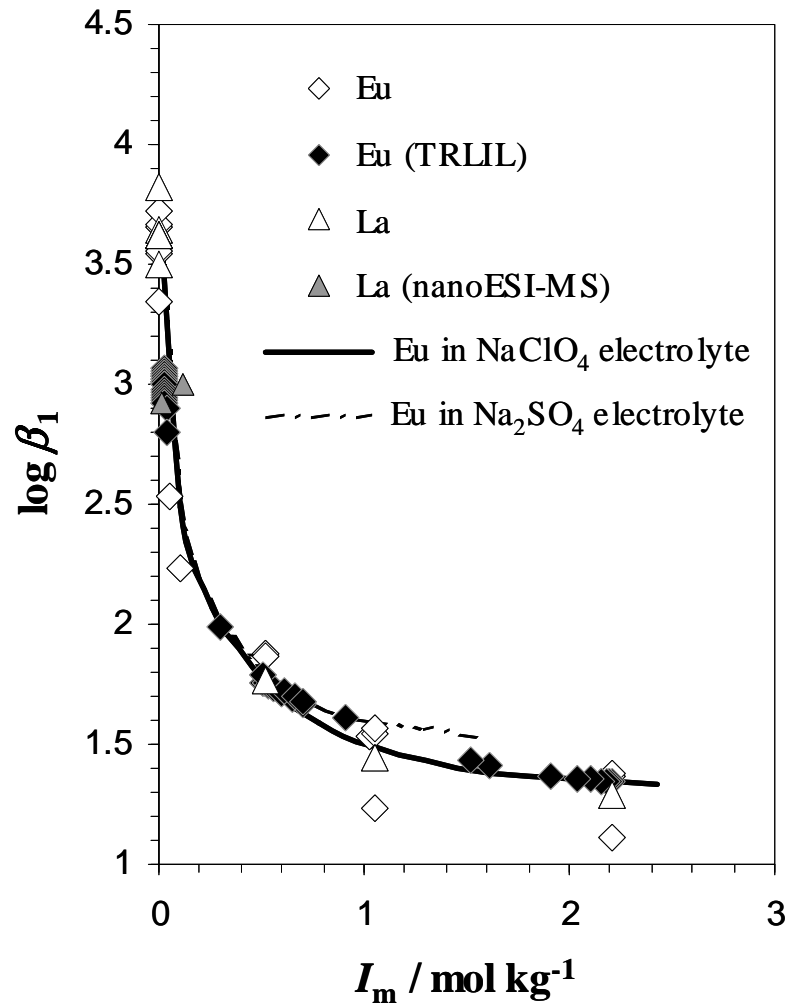
■ Ajustement du modèle sur les mesures en optimisant β_1 , K_2 et des paramètres SIT

■ Mais $[\text{SO}_4^{2-}]$ et I varient au cours du titrage !



AJUSTEMENT MULTIPARAMÉTRIQUE

Formule SIT non simplifiée : $\lg \beta_1 = \lg \beta_1^\circ - 12 D - \sum_i \varepsilon_{i,j} m_j$

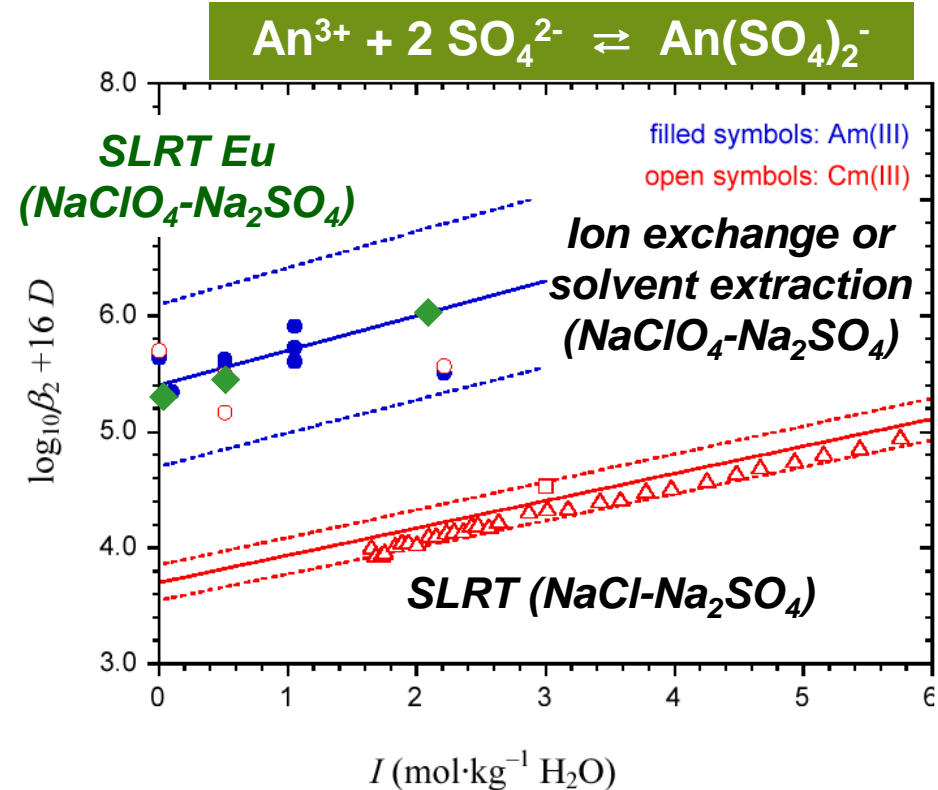
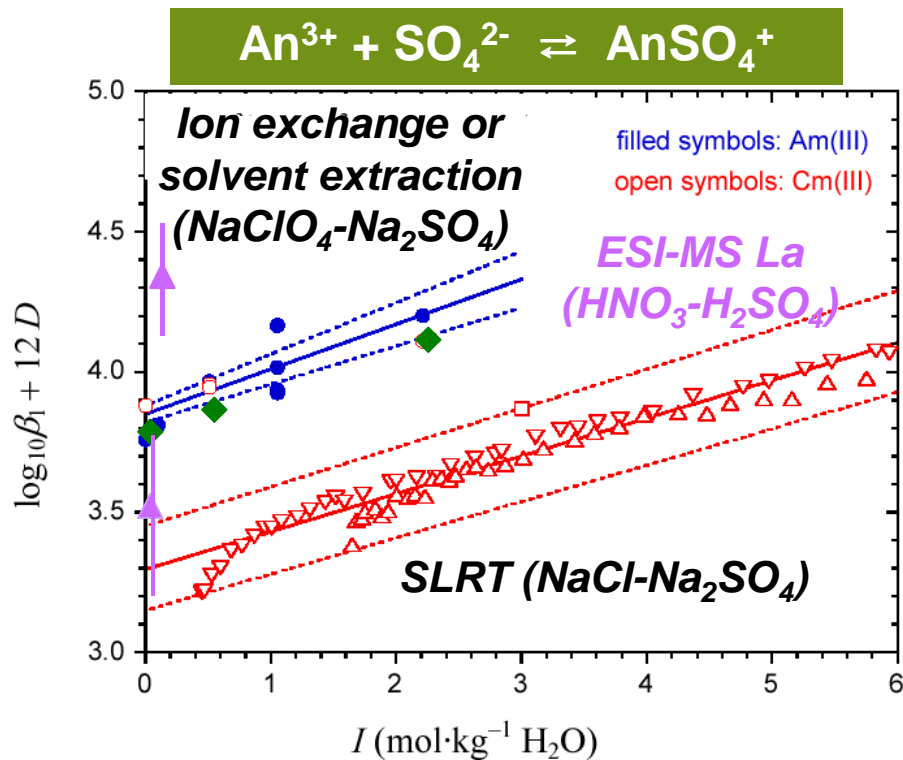


	Value ^(a) / kg mol ⁻¹	Method	Ref.
$\varepsilon_{H^+,ClO_4^-}$	0.14 ± 0.02		41
ε_{H^+,NO_3^-}	0.07 ± 0.01		41
$\varepsilon_{H^+,HSO_4^-}$	0.10 ± 0.06	$\varepsilon_{Na^+,HSO_4^-} + (0.11 \pm 0.05)$	this work
$\varepsilon_{H^+,SO_4^{2-}}$	-0.03 ± 0.06	$\approx \varepsilon_{Li^+,SO_4^{2-}}$	41
$\varepsilon_{Na^+,HSO_4^{2-}}$	-0.01 ± 0.02		41
$\varepsilon_{Na^+,SO_4^{2-}}$	-0.12 ± 0.06		41
$\varepsilon_{La^{3+},ClO_4^-}$	0.47 ± 0.03	$0.47 < \varepsilon_{Ln^{3+},ClO_4^-} < 0.52$	41
$\varepsilon_{Eu^{3+},ClO_4^-}$	0.49 ± 0.03		
$\varepsilon_{La^{3+},HSO_4^-}$	0.28 ± 0.14	$0.186 (z/r_{M^{z+}}) - 0.196^{(b)}$	this work
$\varepsilon_{Eu^{3+},HSO_4^-}$	0.33 ± 0.14		
$\varepsilon_{Eu^{3+},SO_4^{2-}}$	0.86 ± 0.5	from TRLIL data	this work
$\varepsilon_{MSO_4^+,ClO_4^-}$	0.22 ± 0.09	$\approx \varepsilon_{AmSO_4^+,ClO_4^-}$	41
$\varepsilon_{MSO_4^+,HSO_4^-}$	0.20 ± 0.10	$\varepsilon_{AmSO_4^+,ClO_4^-} - (0.02 \pm 0.02)$	this work
$\varepsilon_{LaSO_4^+,SO_4^{2-}}$	-0.15 ± 0.23	$0.205 (z/r_{M^{3+}}) - 0.331$	this work
$\varepsilon_{EuSO_4^+,SO_4^{2-}}$	-0.14 ± 0.25		
$\varepsilon_{Na^+,M(SO_4)_2^-}$	-0.05 ± 0.07	$\approx \varepsilon_{Na^+,Am(SO_4)_2^-}$	T. Vercoeur PAGE 14 41

Silva, Bidoglio *et al*
Chemical thermodynamics of Am, 1995.
Guillaumont, Fanghänel *et al*



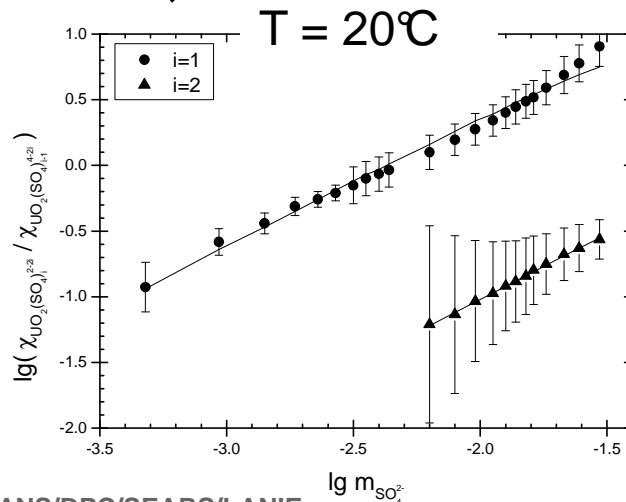
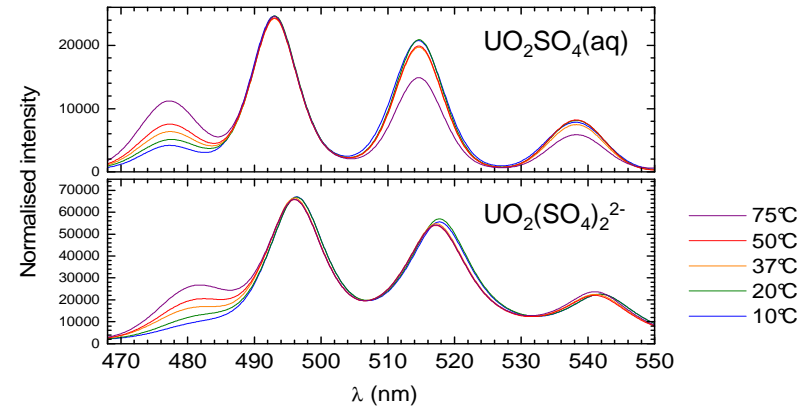
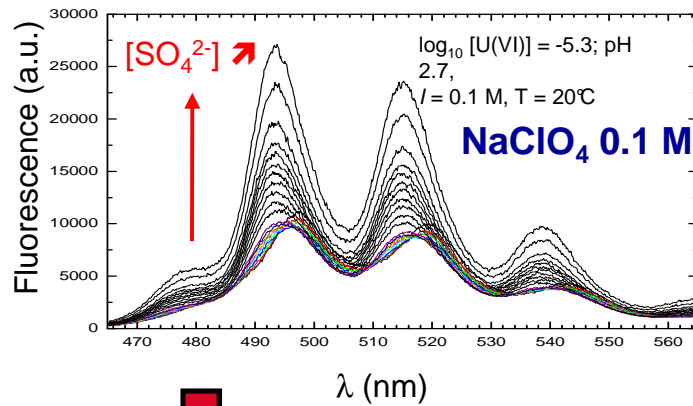
Update on the chemical thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc, 2003 update.

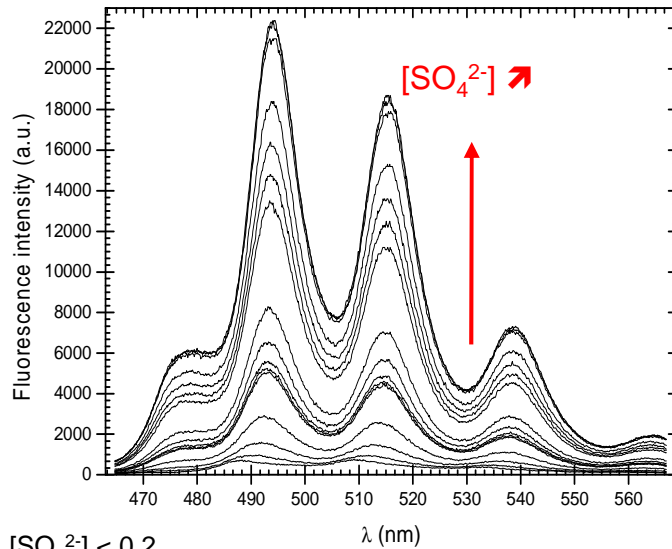


SIT simplifiée : $\lg \beta_1 - \Delta z^2 D = \lg \beta_1^\circ - \Delta \epsilon_{NaClO_4} I_m$

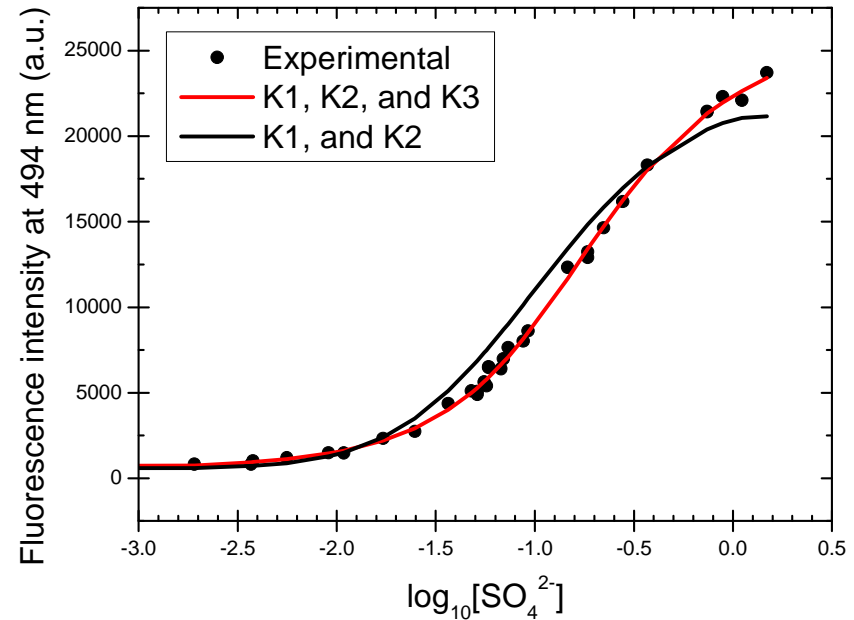
COMPLEXES SULFATE DE U(VI) PAR SLRT

Déconvolution spectrale → spectres des espèces $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ et $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, et proportions χ en solution.



FORMATION DU COMPLEXE $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{2-}$ 

$-2.7 < \log_{10}[\text{SO}_4^{2-}] < 0.2$
 $[\text{Na}^+] = 3\text{M}$ ($\text{NaClO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$)
 $[\text{U(VI)}] = 4.10^{-7}\text{ M}$; $-\log_{10}[\text{H}^+] = 3.7$
 $T = 20.0 \pm 0.3\text{ }^\circ\text{C}$



K_1 et K_2 mesurés en milieu 3M NaClO_4 par 3 techniques indépendantes (Ciavatta *et al*, *Annali di Chimica*, 2003) ; **développement $\varepsilon(I_m) \rightarrow \varepsilon_1$ et ε_2 pour l'anion sulfate**
 → données utilisées pour l'ajustement des mesures SLRT.

Résultat :

- Confirmation de la stœchiométrie limite à 3 sulfates
- Valeur de K_3 en milieu 3 M Na^+ : $\lg K_3 = 0.76 \pm 0.20$

CONCLUSION

La formule SIT offre des avantages reconnus pour décrire l'activité en solution des complexes d'actinides (et d'autres éléments)

Fait référence désormais (cf AEN-TDB), avec de nombreux paramètres d'interaction de paires disponibles

Compromis intéressant entre la "précision" du modèle et la facilité d'utilisation

Améliorations utiles pour le stockage:

Prise en compte des complexes faibles actinide-ligands

Besoins de nouvelles mesures expérimentales

Nécessité de modéliser des milieux plus concentrés (stockage des déchets, retraitement...)

- Etendre la SIT ?
- Utiliser des modèles plus "raffinés" (Pitzer, BIMSA, ...) ?