Les actinides : une découverte du xx^{e} siècle

Le mythe fondateur de la chimie des « éléments rayonnants » se situe en février 1896 lorsque H. Becquerel rapporte ses résultats concernant les mystérieux rayonnements de sels d'uranium, un siècle après la découverte de l'élément uranium par M.H. Klaproth en 1795 et soixante dix ans après la découverte du thorium par J.J. Berzelius en 1828. Depuis cette date, et en fait depuis la découverte des rayons X par W.C. Röntgen l'année précédente, jusqu'à la décennie d'après-guerre, la chimie des éléments rayonnants, encore appelés « radioéléments », a connu un essor considérable, concomitant avec les formidables progrès de la physique atomique et quantique. C'est certainement avec les travaux de Pierre et Marie Curie, rapportés à l'Académie des Sciences en décembre 1898 (découverte du radium), puis en janvier 1899 (découverte du polonium), que la chimie des radioéléments, la radiochimie, prend son essor et devient une discipline à part entière.

L'enchaînement des découvertes, comme l'identification des rayonnements α et β par E. Rutherford, la découverte de la transmutation spontanée par E. Rutherford et F. Soddy (qui montrera ensuite l'existence des **isotopes***), l'identification du neutron par J. Chadwick, la découverte d'isotopes radioactifs artificiels et de la transmutation par I. et F. Joliot-Curie, jusqu'à la découverte de la fission en 1938, marquent les étapes d'une aventure unique en ce siècle. La tournure des événements internationaux dès la période 1936-1939 décide alors des nouvelles orientations de la radiochimie et de la physique atomique. Deux dates clés sont, sans doute, à retenir dans cette course à la puissance atomique : dès 1939, la découverte simultanée, par plusieurs équipes dont E. Fermi, à New York, et F. Joliot-Curie, à Paris, de la possibilité d'une réaction de fission en chaîne et, en février 1941, la découverte du plutonium par G. T. Seaborg à Berkeley, qui fait suite à la découverte par McMillan, en 1940, dans le même laboratoire, du premier élément artificiel, le neptunium. Jusqu'à cette date, les éléments thorium, protactinium (découvert en 1917 par O. Hahn et ses collaborateurs) et uranium étaient injustement localisés dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev (fig. 3), sous les éléments hafnium, tantale et tungstène.

À la création du CEA, en 1945, par le général de Gaulle, un demi-siècle s'est écoulé depuis la découverte de la radioactivité lorsqu'il s'agit de faire entrer la radiochimie et la physique nucléaire dans l'ère de la production d'énergie. C'est donc une invention de la fin du XIX^{e} siècle qui bénéficia d'une formidable émulation internationale remarquablement concentrée dans le temps et aux enjeux militaires stratégiques jusqu'à un passé récent, mais également et surtout liés à la production d'énergie pour le présent et le futur.

Philippe Moisy, Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

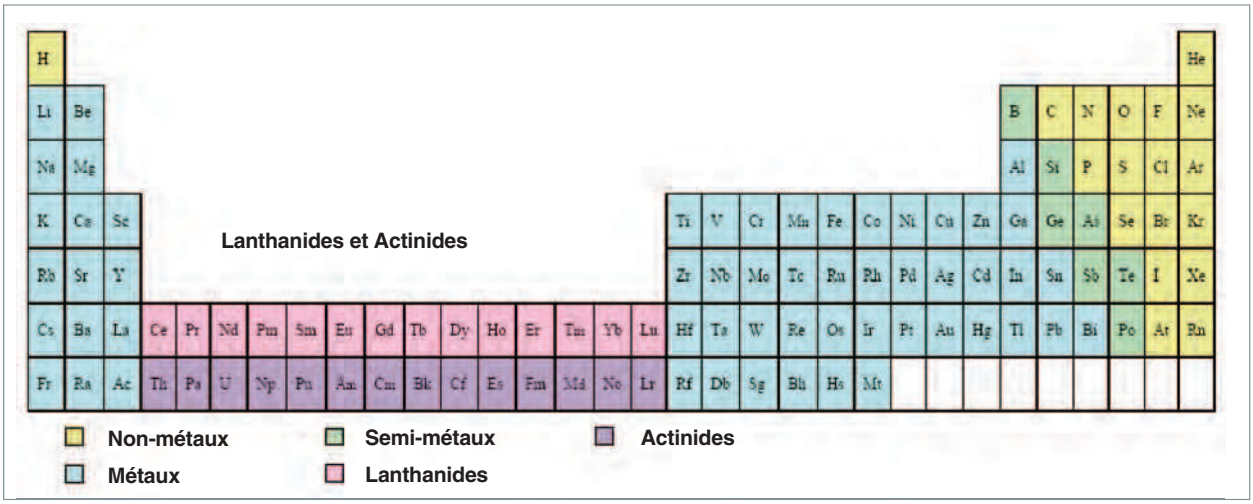


Fig. 3. Table périodique des éléments.

Les radionucléides dans les combustibles nucléaires

Tous les **isotopes*** des actinides sont instables naturellement mais aussi, bien évidement, lorsqu'ils se trouvent bombardés par des faisceaux de particules. Concernant les actinides majeurs (uranium et plutonium), les isotopes à considérer dans le cadre du traitement du combustible nucléaire sont les isotopes 235 à 238 pour l'uranium et 238 à 242 pour le plutonium. Tous les isotopes du plutonium, sauf l'isotope Pu 241, se désintègrent selon un mode de décroissance *alpha*. Dans le cas de l'isotope Pu 238, sa **période de décroissance radioactive*** particulièrement courte (87,8 ans) amplifie les phénomènes de **radiolyse*** *alpha* rencontrés lors des opérations de traitement des combustibles nucléaires. Concernant l'isotope Pu 241, son mode de décroissance radioactive *(béta)* de très courte période (14,4 ans), comparée à celles des autres isotopes, conduit à l'accumulation d'Am 241 qui est un isotope émetteur *gamma*. C'est pourquoi, si la manipulation du plutonium purifié en grande quantité est possible dans des boîtes à gants adaptées, il n'en est pas de même des lots de plutonium vieillis, devenus irradiants par suite de la « dénaturation » spontanée mentionnée ci-dessus.

Concernant les actinides mineurs (le neptunium, l'américium et le curium), les isotopes à considérer en premier lieu lors des opérations de traitement du combustible sont les isotopes Np 237, Am 241 et Am 243 ainsi que Cm 242 et Cm 244. Le mode de décroissance des isotopes du neptunium et de l'américium est à la fois *alpha* et *gamma*, alors que les isotopes du curium sont pour l'essentiel des « émetteurs » *alpha* de courte période, d'où résulte d'ailleurs un dégagement de chaleur important qu'il est nécessaire de dissiper.

Concernant les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'einsteinium (Es, Z = 99) les quantités de matières disponibles n'étant pas suffisamment importantes, les grandeurs thermodynamiques ne sont pas connues. En revanche, pour les éléments plus légers (Z < 99) les grandeurs thermodynamiques standard (enthalpie libre $\Delta G°$, enthalpie $\Delta H°$ et entropie $\Delta S°$) ont été déterminées à l'aide de mesures thermochimiques directes, avec une grande précision. À l'aide de ces grandeurs, de nombreux calculs peuvent être réalisés pour prévoir le comportement chimique de ces éléments.

Il est important de noter que la radioactivité de ces éléments (*alpha*, *bêta* et *gamma*) est susceptible de modifier considérablement les propriétés chimiques des solutions d'actinide du fait des phénomènes de **radiolyse***. Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte l'existence des espèces susceptibles de se former et de s'accumuler, suite à la radiolyse du milieu. À titre d'exemple, il est bien connu que la radiolyse de l'acide nitrique conduit à l'accumulation en solution aqueuse d'acide nitreux, alors que la radiolyse du phosphate de Tri-n-butyle (**TBP***), qui est l'extractant utilisé dans le procédé **PUREX***, conduit majoritairement à la formation de phosphate de dibutyl ou de phosphate de monobutyl, qu'il est nécessaire de séparer pour permettre le recyclage de l'extractant dans les usines modernes.

Bombardés par des neutrons, les divers isotopes de l'uranium et du plutonium sont susceptibles de se transformer soit par **fission***, soit par **capture***, conduisant, dans le premier cas, à la formation de nombreux **produits de fission*** et à un intense dégagement d'énergie et, dans le second cas, à des noyaux de masse supérieure. Pour mémoire, l'isotope U 235 est dit« **fissile*** », alors que l'isotope U 238 est dit « **fertile*** » car il est la source, par capture neutronique, des différents isotopes du plutonium, et principalement de l'isotope Pu 239, particulièrement fissile.

Les phénomènes de radiolyse dans le cycle du combustible

Le phénomène de radiolyse, qui est la conséquence de l'interaction entre un rayonnement et la matière, provoque des transformations chimiques et physiques des milieux irradiés. Du fait de la présence de nombreuses espèces radioactives dans les combustibles irradiés, le phénomène de radiolyse (α, β et γ) se manifeste à chaque étape du traitement.
Ainsi, la radiolyse des solutions aqueuses d'acide nitrique est extrêmement complexe. Selon la concentration d'acide nitrique, ces phénomènes de radiolyse conduisent finalement soit à l'accumulation de peroxyde de dihydrogène H_2O_2, soit à l'accumulation d'acide nitreux HNO_2 et des oxydes d'azote NO_2 et NO. Le comportement rédox des constituants de la solution de dissolution du combustible, et notamment celui des actinides, est donc majoritairement imposé par ces espèces. De même, le solvant mis en œuvre dans les étapes d'extraction liquide-liquide peut être partiellement dégradé sous l'effet des rayonnements, et les produits de dégradation formés vont influencer le comportement chimique des cations métallique issus de la dissolution du combustible. La sensibilité à la radiolyse des molécules extractantes est un des paramètres à prendre en compte pour l'évaluation des performances des nouveaux extractants envisagés pour la séparation des actinides mineurs (Am et Cm).

La fission de l'isotope U 235, qui est très proche de celle de l'isotope Pu 239, est asymétrique et génère des produits de fission dont les masses présentent des *extrema* aux valeurs voisines de 100 et 140. Dans la classification périodique de Mendeleïev, les éléments dont la masse est de l'ordre de 100 sont de la famille des platinoïdes ainsi que certains isotopes du strontium, du zirconium et du technétium, et ceux dont la masse est de l'ordre de 140 sont de la famille des lanthanides ainsi que certains isotopes du cesium, de l'iode et du krypton. La composition de la solution de dissolution des combustibles irradiés est extrêmement complexe en raison de la diversité des éléments présents et de leur concentration respective.

Philippe Moisy,
Département radiochimie et procédés

Les ions aquo des actinides

La famille des actinides, An, commence avec le thorium (Z = 90) et finit avec le lawrencium (Z = 103). Ils sont considérés comme constituant une famille d'éléments de transition interne correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. Depuis leur découverte, ces éléments ont été considérés comme une famille analogue aux quatorze lanthanides et leurs propriétés physicochimiques ont souvent été comparées. Cependant, du point de vue de leur comportement chimique, si la famille des lanthanides est relativement homogène, il n'en est pas de même pour celle des actinides. En effet, les premiers éléments de la série jusqu'à l'américium présentent des propriétés très proches de celles de l'uranium et complètement différentes de celles des premiers lanthanides. Par contre, la seconde partie des éléments de cette série, au-delà du curium, a des propriétés voisines des lanthanides.

Par ailleurs, comme pour la famille des lanthanides (Ln), l'augmentation du numéro atomique des éléments actinide dans la classification périodique de Mendeleïev est accompagnée de la diminution du rayon ionique (contraction actinidique). Ainsi, il est prévisible dans l'approximation d'une interaction ionique, c'est-à-dire formalisée par le potentiel ionique correspondant au rapport entre la charge et le rayon des ions (ou sa dureté dans un formalisme de **Pearson***), qu'un ion d'un élément ayant un numéro atomique plus élevé aura une réactivité chimique supérieure à celle d'un élément ayant un numéro atomique inférieur. Si cette tendance est effectivement valide pour les ions au degré d'oxydation +III et +IV, avec des **ligands*** ne présentant pas de contraintes stériques particulières, elle ne l'est plus pour les ions au degré d'oxydation +V et +VI.

Une propriété remarquable des actinides du début de série, par rapport à la série des lanthanides, est leur aptitude à former des entités oxo-cations de forme linéaire pour les éléments au degré d'oxydation +V ou +VI. On parlera alors d'ions actinyle, le suffixe yle signifiant la présence d'une forme transdioxo AnO_2^{n+} (fig. 4).

Dans la série des actinides, seuls les éléments uranium, neptunium, plutonium et américium peuvent former des cations actinyle. L'élément protactinium semble ne pouvoir former qu'une espèce monooxo, et uniquement dans certaines conditions.

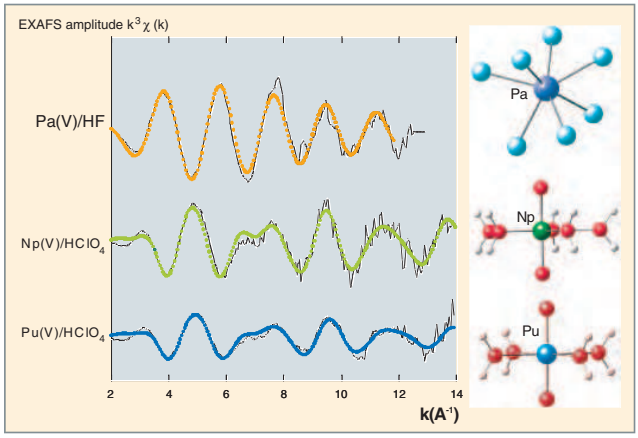


Fig. 4. Spectre **EXAFS*** expérimentaux (ligne) et leur simulation (points) au seuil LIII du protactinium, neptunium et plutonium en solution aqueuse acide. Les données obtenues par EXAFS sont comparées aux modèles obtenus par calculs de chimie quantique, présentés sur la droite de chaque spectre (échantillons préparés à Atalante (Np, Pu) et Orsay (Pa), mesures enregistrées à l'ESRF et à Stanford, et calculs réalisés au CEA).

La covalence de la liaison transdioxo est à l'origine d'une forte anisotropie axiale et il en résulte une chimie de coordination dite « du plan équatorial » dans lequel des ligands pourront compléter la sphère de coordination de l'oxocation. On parlera de polyèdres de coordination de type bipyramidal avec des coordinences du type 5+2 ou 6+2 (2 représentant les deux oxygènes *yle*). Par ailleurs, compte tenu de la covalence de la liaison transdioxo, il est admis que la charge effective localisée sur le centre métallique est de l'ordre de 3,3 pour l'ion uranyle UO_2^{2+} et de 2,2 pour l'ion neptunyle NpO_2^{+}. Si cette proposition reste encore à confirmer, il semble que de nombreux résultats expérimentaux, et notamment la formation de complexes cation-cation avec les ions actinyle au degré d'oxydation +V, indiquent que la charge localisée sur le centre métallique est probablement supérieure à la charge globale de l'entité moléculaire chargée +1 ou +2, mais bien inférieure à la charge formelle relative au degré d'oxydation de l'actinide.

En conclusion, il faut retenir que les ions actinide, aux degrés d'oxydation +III et +IV, et +V et +VI, sont fortement hydratés et que la couche de molécules d'eau localisée autour du cation peut être assimilée à une sphère d'hydratation. Dans une première approche, on admet que la sphère d'hydratation des ions actinides au degré d'oxydation +III et +IV est composée de huit ou neuf molécules d'eau, alors que dans le cas des actinides au degré d'oxydation +V et +VI, la sphère d'hydratation

se réduit à quatre ou cinq molécules d'eau localisées essentiellement dans le plan équatorial (fig. 6).

Il est également admis qu'une seconde sphère d'hydratation entoure les cations actinide hydratés, dont les molécules d'eau semblent interagir avec celles de la première sphère via une liaison hydrogène. En revanche, les données structurales concernant l'organisation de cette seconde sphère sont extrêmement limitées. Bien évidement, il ne faut pas oublier que ces molécules d'eau, situées en première ou seconde sphère sont en échange, plus ou moins rapide selon le degré d'oxydation, avec les molécules d'eau non liées directement au cation.

Enfin, il faut noter que si l'hydratation de ces ions est d'une importance capitale pour la compréhension de la chimie en solution aqueuse des actinides ainsi que la chimie de coordination de ces ions, ce phénomène est également très important pour la compréhension des mécanismes d'extraction d'une phase aqueuse vers une phase organique immiscible. En effet, dans la majorité des cas, les cations extraits en phase organique sont déshydratés, c'est-à-dire que la sphère d'hydratation est remplacée par une sphère de coordination constituée des atomes donneurs des molécules extractantes.

Pour clore ces généralités concernant les espèces aquo des actinides, il est intéressant de préciser que les solutions des

Similitudes et différences actinides/lanthanides

De configuration électronique générale $[Rn]5f^n6d^m7s^2$, les éléments actinide apparaissent dans le tableau périodique alors que les orbitales 4f et 5d sont totalement remplies. Depuis leur découverte, ces éléments ont été considérés comme une famille analogue aux quatorze lanthanides (de configuration électronique $[Xe]4f^n5d^m6s^2$) et leurs propriétés physicochimiques ont souvent été comparées. En effet, chacune des deux séries est constituée d'éléments correspondant au remplissage d'une sous-couche nf. Ces orbitales (respectivement 4f et 5f) présentent une faible extension radiale et sont ainsi protégées des interactions avec les ligands par les couches saturées, respectivement $5s^2$ - $5p^6$ et $6s^2$ - $6p^6$. Par conséquent, ces électrons nf n'interagissent que faiblement avec les électrons des ligands voisins et leurs propriétés électroniques sont très peu affectées par l'environnement. Cependant, il existe une différence entre ces deux séries : les orbitales 4f sont beaucoup plus localisées que les orbitales 5f, pouvant ainsi être considérées comme des orbitales de cœur. Cette faible extension des électrons 4f explique parfaitement que le degré d'oxydation des lanthanides est principalement +III. *A contrario*, les électrons 5f, moins localisés, participent un peu plus à la liaison chimique et les interactions entre les électrons 5f et les ligands sont plus importantes que dans le cas des lanthanides. Cette relative délocalisation est plus significative pour les éléments de la première moitié des actinides, de Pa à Am. En effet, pour ces derniers, les énergies des orbitales 5f, 6d, 7s et 7p sont suffisamment proches pour s'hybrider, rendant possible un recouvrement spatial entre celles-ci et les orbitales de valence des ligands. De ce fait, il est souvent difficile de distinguer le caractère ionique ou covalent de ce type de liaison. Ainsi ces éléments de première moitié de série s'apparentent nettement plus aux métaux de transition qu'aux lanthanides.

Au sein de la famille, l'augmentation du numéro atomique Z induit une attraction coulombienne qui stabilise les orbitales 5f. C'est l'origine de la diminution relativement régulière de la taille des ions actinide le long de la série avec l'augmentation de Z (contraction actinidique). Les électrons 5f, de plus en plus localisés, interagissent moins avec l'environnement et le comportement chimique des éléments au-delà de l'américium devient plus proche de celui des lanthanides. À cet effet coulombien viennent s'ajouter les effets relativistes (directs et indirects) qui modifient également la distribution radiale des orbitales électroniques (fig. 5).

Pour conclure, soulignons que la multitude de degré d'oxydation des actinides est le reflet de cet ensemble de propriétés électroniques. Ainsi, la comparaison souvent employée, d'une part avec la chimie des métaux de transition, d'autre part avec la chimie des lanthanides, bien que simplificatrice, n'est pas totalement usurpée.

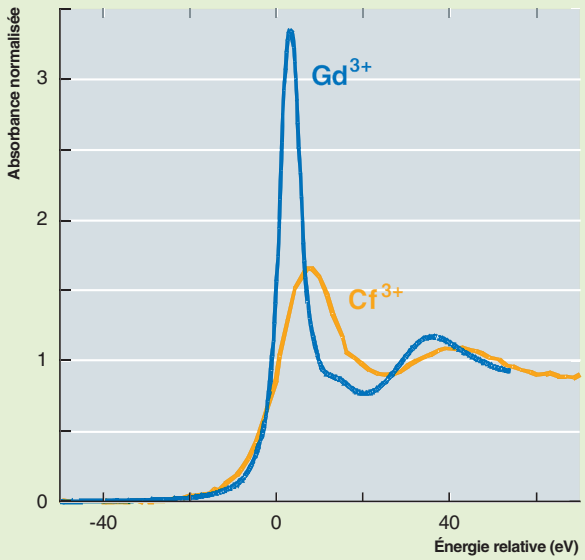


Fig. 5. Spectre **XANES*** au seuil L_{III} du gadolinium et du californium, en solution aqueuse acide. La différence de largeur de la raie d'absorption (plus large pour Cf que pour Gd) traduit en partie les différences de comportement des orbitales de valence du cation métallique entre ces deux familles.

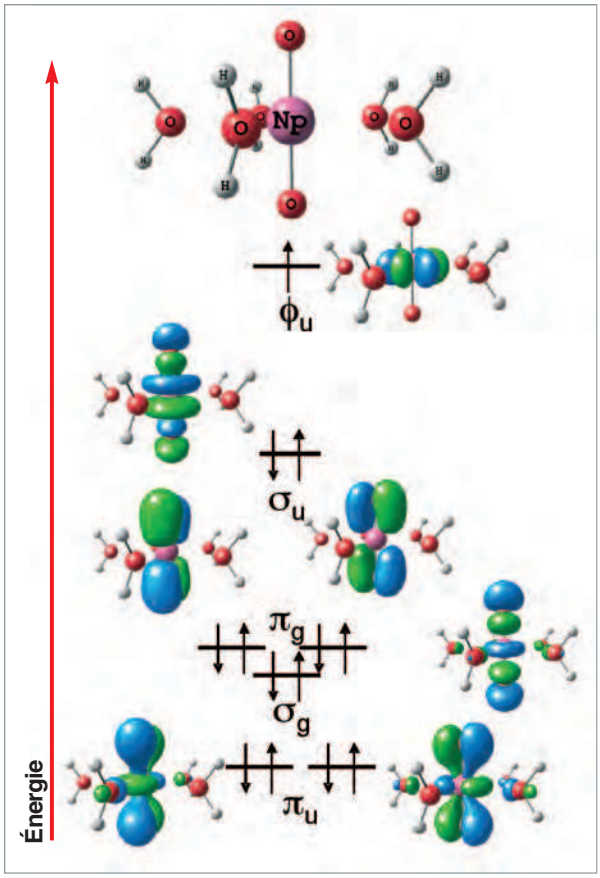


Fig. 6. Diagramme et représentation schématiques des orbitales moléculaires de valence des ions neptunyle dans le composé aqueux $[NpO_2(H_2O)_5]^{2+}$. Les orbitales moléculaires notées σg et πg correspondent à une combinaison linéaire d'orbitales atomiques 6d des atomes de Np et 2s-2p des atomes d'oxygène. Les orbitales σu et πu correspondent à une combinaison linéaire des orbitales 5f-6p de Np et 2p des atomes d'oxygène. Calculs *ab initio* de théorie de fonctionnelle de la densité réalisé avec le code ZORA à Marcoule.

ions d'actinides sont colorées (fig. 7). Chaque degré d'oxydation présente un spectre d'absorption électronique particulier qui constitue ainsi une empreinte unique. L'enregistrement du spectre d'absorption électronique, correspondant en particulier aux transitions f-f, permet, par conséquent, d'établir, dans une gamme de concentration donnée, la spéciation des ions actinide, c'est-à-dire le degré d'oxydation et la formation de complexe en solution. De ce point de vue, les actinides du début de la série possèdent une propriété particulièrement intéressante : certains de leurs ions absorbent des photons de façon très sélective, vis-à-vis de leur énergie, dans le domaine du visible ou du proche infrarouge. C'est le cas en particulier de NpO_2^+ et Np^{4+}, de PuO_2^{2+} ou de Am^{3+} et AmO_2^{2+}. L'étroitesse de ces pics d'absorption (quelques nanomètres à mi-hauteur) ainsi que les coefficients d'extinction molaire importants, par rapport à ceux des autres ions actinide, rendent ces spectres particulièrement intéressants pour sonder les ions en solution, et notamment observer les modifications de symétrie autour du cation métallique.

Par ailleurs, comme dans le cas de la famille des lanthanides, l'enregistrement de ces transitions « hypersensitives » permet d'évaluer avec beaucoup de précision les changements de symétrie du complexe.

Il faut mentionner les outils utilisés classiquement pour la caractérisation de ces ions en solution, comme la résonance magnétique nucléaire (fig. 8), la spectroscopie d'absorption X, la spectroscopie de fluorescence (pour les ions UO_2^{2+}, Am^{3+} et Cm^{3+}) ou les techniques de spectroscopie vibrationnelle comme l'infrarouge ou la spectroscopie RAMAN (fig. 9).

De plus, le développement de calculs théoriques, en particulier par chimie quantique, a permis de proposer une vision complémentaire du comportement chimique de ces éléments.

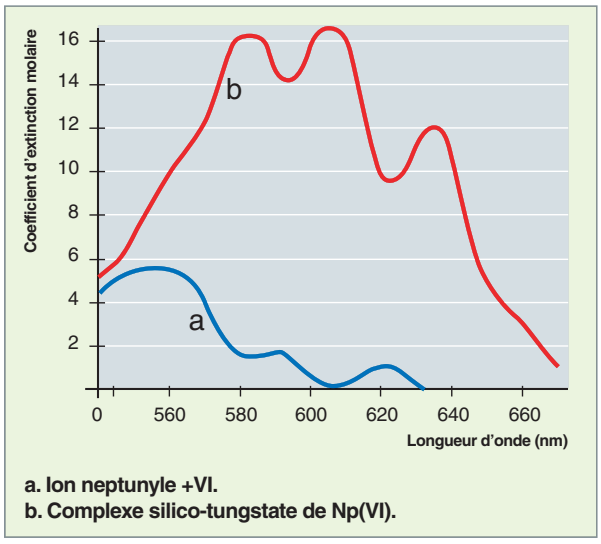


Fig. 7. Spectre d'absorption de solutions de neptunium +VI. L'existence de pics marqués dans le domaine visible donne leur coloration aux solutions aqueuses d'actinides.

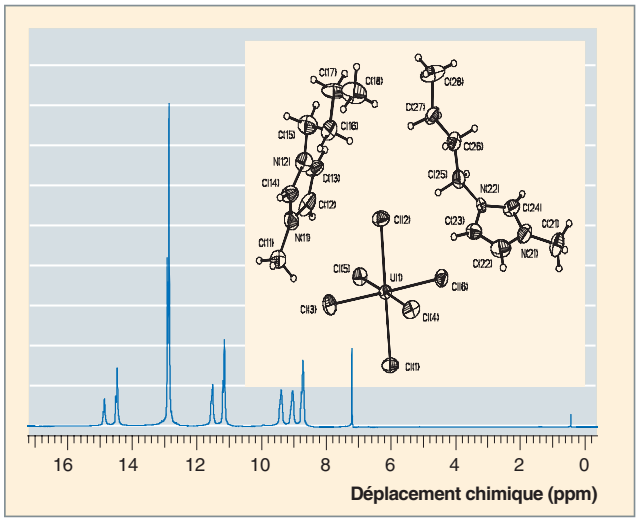


Fig. 8. Spectre de RMN de protons du complexe $[BuMeIm]_2[UCl_6]$ dans un solvant deutéré (CD_2Cl_2) et structure du complexe à l'état solide déduite du spectre de diffraction X du monocristal.

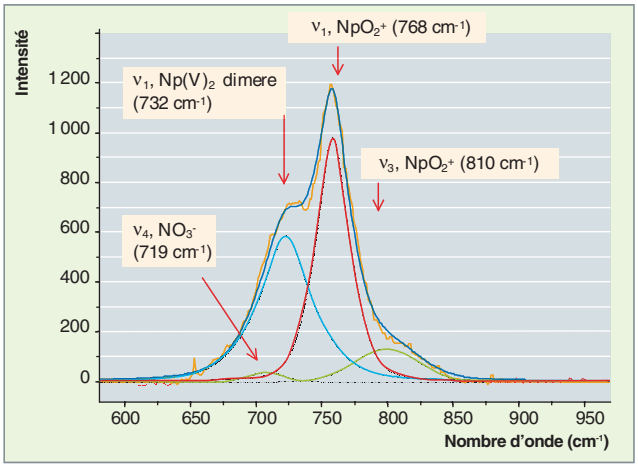


Fig. 9. Spectroscopie Raman d'une solution aqueuse concentrée de neptunium (3,71 mol/l) obtenue à ATALANTE, montrant l'existence du complexe dimère Np(V)-Np(V). Les courbes en pointillé indiquent la décomposition du spectre en bandes de vibration caractéristiques du monomère et du dimère, qui coexistent dans la solution.

Plus récemment, les techniques d'ionisation douce couplée à la spectrométrie de masse (ESI-MS) ont été utilisées pour la spéciation des ions en solution. Enfin, pour compléter cette liste, il faut préciser que l'intérêt de ces techniques est encore amplifié quand elles sont couplées, comme, par exemple, les mesures EXAFS ou XANES couplées à une cellule d'électrolyse ou encore le couplage de l'électrophorèse capillaire avec un spectromètre de masse haute résolution.

Philippe Moisy et Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

Avec la participation d'Éric Simoni,
IPN Orsay

Quelques propriétés d'oxydo-réduction des actinides

Le premier microgramme de plutonium a été isolé dans les laboratoires de l'université de Chicago (premier site du projet Manhattan), à l'aide de plusieurs cycles d'oxydation par les ions Ag(II) et de réduction par HNO_2, associés à la coprécipitation avec le fluorure de lanthane. Dès 1944, des quantités importantes de plutonium sous forme d'un composé de phosphate de plutonium fortement insoluble ont pu être produites par des cycles redox utilisant comme oxydant les ions bismuthate (BiO_3^-) et comme réducteur l'acide nitreux en présence de phosphate de bismuth ($BiPO_4$). Le premier procédé de purification du plutonium par **extraction*** liquide/liquide a été réalisé via l'oxydation du plutonium en Pu(VI) par les ions dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$), puis son extraction en phase organique par la methylisobutyl cétone (MIBK), et enfin sa **désextraction*** vers une phase aqueuse après sa réduction en Pu(III) par le Fe(II). De même, les purifications du plutonium réalisées en URSS (à l'Institut du radium RIAN) dès 1945, étaient basées sur un cycle rédox entre les degrés d'oxydation +VI, +IV et +III du plutonium, associées soit à la précipitation des sels d'acétate, soit à la précipitation des sels d'oxalate. Ces rappels concernant les premières méthodes mises en œuvre pour isoler et purifier le plutonium montrent clairement l'importance considérable des propriétés oxydo-réductrices du plutonium pour sa séparation aussi bien des autres actinides que des produits de fission.

Cas des actinides majeurs (U et Pu)

L'élément plutonium est susceptible d'exister sous cinq degrés d'oxydation en solution aqueuse. Les quatre principaux degrés d'oxydation (de +III à +VI) sont entourés d'une sphère d'hydratation, en milieu acide non complexant, sous les formes ioniques suivantes : Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+ et PuO_2^{2+}. Les formes chimiques admises actuellement pour cet élément au degré d'oxydation +VII sont PuO_3^+ en milieu acide et $PuO_4(OH)_2^{3-}$ en milieu fortement basique.

La figure 10 présente le diagramme de Latimer du plutonium en solution acide non complexante faisant apparaître les potentiels d'oxydo-réduction correspondant aux transitions rédox des divers ions du plutonium. Il faut noter que la très forte instabilité du degré d'oxydation +VII du plutonium en milieu acide ne permet pas la détermination du potentiel d'oxydo-réduction avec une grande précision dans ce milieu. Toutefois, une valeur de potentiel pour le couple Pu(VII)/Pu(VI) de l'ordre de 2,44 V/ENH a déjà été proposée en milieu acide non complexant ($HClO_4$ 1M).

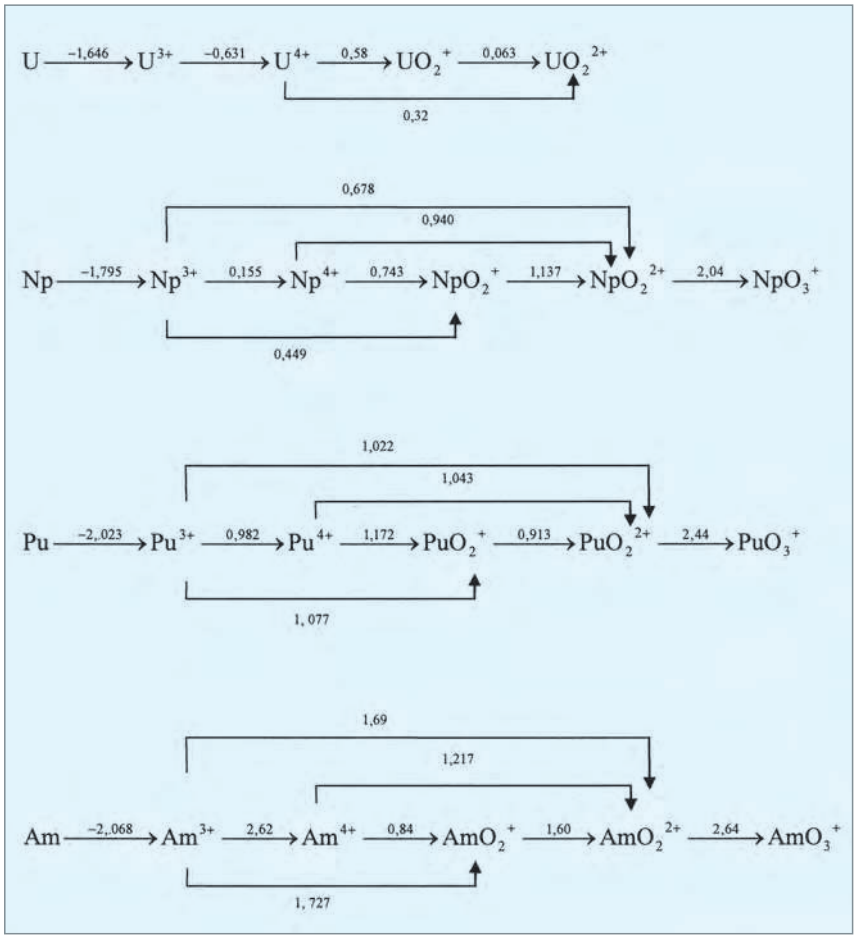


Fig. 10. Diagramme de Latimer indiquant les potentiels standards des couples de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium en milieu acide perchlorique 1 M (en V / ESH).

Les valeurs des potentiels des autres couples oxydo-réducteur sont très proches et situées vers 1,0 V/ENH. La proximité de la valeur de potentiel des trois couples oxydo-réducteur Pu(VI)/Pu(V), Pu(V)/Pu(IV) et Pu(IV)/Pu(III) confère à cet élément la propriété exceptionnelle d'exister en solution acide sous les quatre degrés d'oxydation simultanément. Cette propriété est unique en milieu acide et accorde à cet élément une très grande complexité de comportement rédox.

De plus, cette proximité des valeurs des potentiels du plutonium, de la spéciation des ions aux différents degrés d'oxydation, Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^{+} et PuO_2^{2+}, et donc de l'intervention des protons pour les couples rédox Pu(V)/Pu(IV) et Pu(VI)/Pu(IV), on peut en déduire que le plutonium aux degrés d'oxydation +IV et +V est instable et susceptible de se **dismuter*** suivant l'acidité du milieu. C'est d'ailleurs, en partie, à cause de cette contrainte de dismutation de Pu(IV) que les opérations sont réalisées en milieu acide, avec une concentration en protons supérieure à une mole par litre, lors du traitement du combustible nucléaire.

Enfin, il faut préciser que la réduction quantitative jusqu'à la forme métallique de cet élément ne peut pas être réalisée en solution aqueuse à une électrode constituée de métal noble, compte tenu de la valeur très négative du potentiel d'oxydo-réduction vis-à-vis du potentiel de réduction de l'eau. Ainsi, le plutonium sous sa forme métallique est extrêmement « avide » d'oxygène, ce qui rend ce métal **pyrophorique*** et complexe à manipuler. Ainsi, même si de nombreux oxydes existent, la caractéristique principale du système Pu-O réside dans l'existence d'une phase particulièrement stable de formule PuO_2. Cette phase, qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, est stable sous pression atmosphérique, de la température ambiante jusqu'à des températures largement supérieures à 2 000 °C. Cette forme physicochimique étant d'une très grande stabilité, l'oxyde PuO_2 est le produit fini du plutonium dans l'industrie nucléaire. De plus, cet oxyde est isomorphe de l'oxyde d'uranium UO_2, avec lequel il forme des solutions solides de formule $(U, Pu)O_2$, composé qui peut être employé pour fabriquer des combustibles nucléaires. Comme pour le plutonium, les éléments protactinium, neptunium, américium, curium ou californium sont stables et isomorphes sous la forme de dioxyde MO_2, malgré l'instabilité de ces éléments au degré d'oxydation +IV en solution aqueuse.

En complément de l'analyse du diagramme thermodynamique de Latimer, il est primordial de prendre en compte la cinétique de ces processus rédox. En effet, la rupture ou la formation des liaisons transdioxo sont cinétiquement lentes par rapport à la cinétique de transfert de charge. Ainsi, et de façon très schématique, il est possible de classer les couples oxydo-réducteur en deux familles : les couples rédox dits « rapides » et les couples rédox dits « lents ». Les premiers concernent les couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) pour lesquels seul un transfert de charge est réalisé. Les seconds concernent les couples Pu(IV)/Pu(V) et Pu(IV)/Pu(VI) pour lesquels une réaction chimique (formation ou rupture des liaisons transdioxo) cinétiquement lente est couplée au transfert de charge. Si cette notion de cinétique rédox reste qualitative, il est essentiel de la considérer, car c'est ce contrôle cinétique des réactions qui permet le déroulement ou non des différentes réactions rédox rencontrées avec le plutonium et les actinides, en général.

L'étude du comportement oxydo-réducteur en milieu acide nitrique a été largement abordée, compte tenu de l'utilisation de cet acide minéral dans les opérations de traitement du combustible nucléaire. Toutefois, les données disponibles sont encore très largement discutées dans la littérature. Concernant le milieu acide nitrique, il est admis que les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des couples Pu(VI)/Pu(IV) et Pu(VI)/Pu(V) sont très peu modifiées, alors que le potentiel du couple Pu(IV)/Pu(III) est inférieur à celui observé en milieu acide non complexant. Comme le prévoit l'équation de Nernst, la valeur de potentiel de ce couple diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique, ce qui traduit l'effet complexant des ions nitrate vis-à-vis du plutonium au degré d'oxydation +IV. Ainsi, le déplacement des potentiels d'oxydo-réduction en fonction de la concentration des ions nitrate conduit à augmenter la stabilité du plutonium au degré d'oxydation +IV et donc à limiter son aptitude à la dismutation.

Enfin, il faut noter que l'instabilité de l'acide nitrique, aussi bien vis-à-vis de la température que des rayonnements ionisants, conduit à l'accumulation en solution de plusieurs espèces plus ou moins solubles en solution aqueuse : NO_2 (ou plus précisément N_2O_4), HNO_2 et NO. Le mélange de ces gaz (NO, NO_2…) est noté NOx. En présence de ces espèces, le potentiel redox de la solution aqueuse d'acide a été estimé de l'ordre de 1,0 V/ENH, c'est-à-dire une valeur très proche de celle des couples oxydo-réducteur du plutonium. Ainsi, le contrôle de ces espèces en milieu acide nitrique permet de contrôler le degré d'oxydation du plutonium en solution.

Dans le cas de l'uranium, les degrés d'oxydation stables ou métastables en milieu acide non complexant sont les degrés d'oxydation +IV (U^{4+}), +V (UO_2^{+}) et +VI (UO_2^{2+}). Comme dans le cas du plutonium, l'instabilité du degré d'oxydation +V de l'uranium, en fonction de l'acidité, conduit à l'accumulation de U(IV) et U(VI) suite à sa **dismutation***. Il est important de noter que le potentiel d'oxydo-réduction du couple U(VI)/U(IV) est nettement inférieur à celui du couple Pu(IV)/Pu(III) et, par conséquent, que l'uranium au degré d'oxydation +IV est capable de réduire le plutonium jusqu'au degré d'oxydation +III. C'est d'ailleurs la réaction principale permettant la séparation du plutonium de l'uranium lors de l'étape de désextraction réductrice dans le procédé PUREX.

Enfin, il faut noter que le potentiel du couple U(VI)/U(IV) est également nettement inférieur à celui imposé en milieu acide nitrique par la présence d'acide nitreux (HNO_2) et des oxydes

d'azote (NOx) qui sont stabilisés en solution aqueuse suite à la dismutation de HNO_2. Dans ces conditions, l'uranium au degré d'oxydation +IV est instable en milieu acide nitrique si l'on ne s'assure pas au préalable de l'absence d'acide nitreux. Le composé généralement utilisé en milieux acide nitrique pour éviter l'absence d'acide nitreux est le nitrate d'hydrazinium ($N_2H_5^+$) qui présente la particularité de réagir avec une cinétique extrêmement rapide avec l'acide nitreux. Lors de sa mise en œuvre dans le procédé PUREX (voir « Le procédé PUREX » p. 33-86), on présente souvent ce réactif comme un agent antinitreux. Toutefois, la contrainte cinétique de formation ou rupture des liaisons transdioxo associée au transfert de charge du couple U(VI)/U(IV) conduit à stabiliser partiellement l'uranium au degré d'oxydation +IV en milieu acide nitrique, ce qui lui confère une certaine métastabilité. En revanche, cette instabilité de l'uranium au degré d'oxydation +IV est particulièrement intéressante, car elle favorise la dissolution du combustible nucléaire oxyde d'uranium (UO_2) en milieu acide nitrique. En effet, la dissolution oxydante de U(IV) (sous la forme UO_2) en U(VI) (UO_2^{2+}) est catalysée par la présence d'acide nitreux, en milieu acide nitrique.

Cas des actinides mineurs (Np, Am et Cm)

Dans le cas du neptunium, l'analyse du diagramme de Latimer indique que contrairement au plutonium et à l'uranium, le degré d'oxydation +V est le degré d'oxydation le plus stable en milieu acide. En revanche, comme dans le cas de l'uranium, le degré d'oxydation +III est métastable. Cette métastabilité est liée, pour l'essentiel, à l'oxydation par les traces d'oxygène, compte tenu de la faible valeur de potentiel d'oxydo-réduction du couple Np(IV)/Np(III) et de la stabilisation de Np(IV) en solution aqueuse par la présence de **ligand***. En milieu acide nitrique, le comportement rédox du neptunium au degré d'oxydation +V et +VI est complexe car le potentiel d'oxydo-réduction de ce couple est très proche de ceux des oxydes d'azote (NO et NO_2) et de l'acide nitreux. En effet, en l'absence d'un agent anti-nitreux, ces espèces sont susceptibles de se comporter comme un oxydant de Np(V), mais aussi un réducteur de Np(VI). Pour caractériser ces réactions, on parle souvent de « mécanisme autocatalytique », c'est-à-dire, d'un mécanisme où la forme réduite d'un couple redox est également la forme oxydée d'un autre couple rédox dont le potentiel d'oxydo-réduction est plus élevé.

Le cas de l'américium est particulier, dans la mesure où le potentiel d'oxydo-réduction du couple Am(IV)/Am(III) est très élevé (de l'ordre de 2,34 V/ENH), ce qui le rend très instable au degré d'oxydation +IV. Cette instabilité conduit par dismutation à la formation de Am(III) et Am(V). L'américium au degré d'oxydation +V étant également instable, il se dismute pour former Am(VI) et Am(IV). Dans le cas particulier de l'américium, il faut préciser que l'auto-absorption des radiations *alpha*, suite à la décroissance radioactive, conduit à la réduction des hauts degrés d'oxydation (+VI et +V). Comme dans le cas du plutonium en milieu acide, le comportement de l'américium en milieu basique complexant est extrêmement complexe. Par exemple, cet élément peut exister sous ses quatre degrés d'oxydation en milieu carbonate concentré.

Dans le cas du curium, le comportement rédox en solution aqueuse est très simple, dans la mesure où seuls deux degrés d'oxydation sont susceptibles d'exister (+III et +IV). Cette

Méthodologie pour l'étude du comportement oxydo-réducteur des ions actinide vis-à-vis de l'acide nitreux, en milieu acide nitrique concentré : cas du couple Np(VI) / Np(V)

La complexité du comportement oxydo-réducteur des ions actinide et du couple acide nitrique-acide nitreux, rend extrêmement délicate toute modélisation prédictive des phénomènes rédox. Dans ce cadre, une méthodologie a été développée et appliquée au couple Np(VI)/Np(V). Compte tenu de l'extraction de Np(VI) par le TBP, une des options pour la séparation du neptunium est d'orienter la totalité de cet élément avec le flux d'uranium et de plutonium grâce à l'oxydation de Np(V) en Np(VI). Cette oxydation sélective du neptunium doit être réalisée sans pour autant perturber les autres éléments présents et, plus particulièrement, le plutonium qui doit rester au degré d'oxydation + IV. Pour ce faire, cette oxydation sélective de Np doit être menée grâce à des modifications mineures des conditions de mise en œuvre actuelle, ce qui nécessite une grande maîtrise de l'équilibre entre Np(V) et Np(VI), en milieu acide nitrique en présence d'acide nitreux (réaction 1) :

$$NpO_2^+ + 3/2\ H^+ + 1/2\ NO_3^- \Leftrightarrow NpO_2^{2+} + 1/2\ HNO_2 + 1/2\ H_2O \quad (1)$$

Si l'on ne considère pas les espèces chimiques mais les constituants, on peut écrire l'équilibre (1) de la façon suivante :

$$Np(V) + a\ HNO_3 \Leftrightarrow Np(VI) + b\ HNO_2 + c\ H_2O \quad (2)$$

Dans cet équilibre, le neptunium est sous la forme de complexes nitrato et les coefficients a, b et c sont les coefficients stoechiométriques apparents.

La méthodologie développée pour le traitement quantitatif de cet équilibre est basée sur la prise en compte de l'activité thermodynamique des constituants majeurs du système (eau, acide nitrique et acide nitreux). L'exploitation de cette méthodologie a ainsi permis de déterminer les coefficients stoechiométriques apparents et par conséquent les grandeurs thermodynamiques, dans un milieu réactionnel complexe.

De même, le traitement des données cinétiques en réalisant une dégénérescence des ordres partiels par rapport à l'activité thermodynamique de HNO_3, de HNO_2 et l'activité d'eau a permis de déterminer la loi cinétique. La prise en compte de l'influence de la température a permis de déterminer l'énergie d'activation pour la réaction d'oxydation de Np(V) et aussi pour la réaction de réduction de Np(VI).

différence de comportement rédox avec l'américium (qui peut exister au degré d'oxydation +V et +VI) a fait l'objet de nombreux travaux avec l'objectif de développer une méthode de séparation de ces éléments. L'observation du diagramme de Latimer indique clairement la faible stabilité de Cm(IV), compte tenu de la valeur élevée du potentiel d'oxydo-réduction.

Cas des actinides « lourds »

Dans le cas du californium et du berkélium, le degré d'oxydation le plus stable en solution aqueuse est +III, même si le degré d'oxydation +IV est connu, notamment sous la forme de CfO_2. Pour les éléments plus lourds, entre l'einsteinium et le mendélévium, c'est le degré d'oxydation +III le plus stable, même si ces éléments peuvent exister au degré d'oxydation +II. Dans le cas du nobélium, l'ordre de stabilité étant inversé, cet élément est le plus stable au degré d'oxydation +II. Le cas du lawrencium (dernier élément de la famille des actinides découvert en 1961), comme de l'actinium, est très simple, car le seul degré d'oxydation accessible en solution aqueuse est +III.

Philippe Moisy,
Département radiochimie et procédés

Quelques propriétés de complexation* des cations d'actinides

La capacité des cations d'actinides à être complexés varie considérablement selon le degré d'oxydation. Compte tenu du caractère majoritairement ionique de la liaison entre les cations actinide et les ligands, ce sera l'ion actinide au degré d'oxydation +IV qui sera le plus fortement complexé en solution aqueuse. Dans l'échelle d'acidité de **Pearson***, les ions d'actinides sont classés parmi les acides les plus durs et réagiront donc préférentiellement avec des bases les plus dures. Qualitativement, il est admis que la force des complexes dépend du potentiel ionique du cation métallique, c'est-à-dire le rapport entre la charge et le rayon de l'ion. Il est important de considérer deux paramètres supplémentaires dans le cas particulier des ions d'actinyles, d'une part, la charge effective sur le cation métallique, et, d'autre part, l'accessibilité limitée du cation au plan équatorial. On parlera alors d'une « chimie de coordination du plan équatorial ». Enfin, il est important de préciser que les contraintes stériques du ligand peuvent également modifier ce classement qualitatif. En effet, il est difficile de comparer des ligands dont la contrainte stérique est quasiment nulle en solution aqueuse comme les anions O_2^{2-} (qui est la forme basique et complexante du peroxyde de dihydrogène H_2O_2) et OH^-, moyenne comme dans le cas des anions oxalate, et forte dans le cas des acides polyamino-carboxyliques comme le DTPA (l'acide diéthylène triaminopentaacétique) ou l'EDTA (l'acide éthylène diaminotetraacétique).

Les nombres de coordination pour les ions d'actinides aux degrés d'oxydation +III et +IV sont généralement supérieurs à 7 et peuvent aller jusqu'à 12 pour les cations les plus gros comme le thorium(IV). La chimie de coordination des degrés d'oxydation +III et +IV fait apparaître des polyèdres de coordination autour de 9, pouvant bien souvent s'apparenter à des prismes capés, antiprismes ou encore dodécaèdre trigonaux. Les nombres de coordination pour les ions d'actinyles (degré d'oxydation +V et +VI) sont souvent compris entre 5+2 et 6+2, c'est-à-dire sous la forme d'une bipyramide penta ou hexagonale. Il est important de préciser que c'est d'ailleurs sous cette géométrie que cristallise le nitrate d'uranyle ($[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2].4H_2O$) fréquemment rencontré lors des opérations du traitement du combustible nucléaire. Pour illustrer ces phénomènes de complexation, plusieurs exemples sont présentés parmi ceux que l'on rencontre le plus couramment dans les conditions chimiques du traitement du combustible nucléaire, ou ceux que l'on veut éviter, comme l'hydrolyse des ions actinide.

Cas de l'hydrolyse

Parmi les complexes des actinides qu'il est nécessaire de considérer lors des opérations de traitement des combustibles nucléaires, les complexes hydroxo (formés lors des réactions d'hydrolyse) ont une place particulière. En effet, ces complexes peuvent donner lieu à la formation d'un réseau macromoléculaire colloïdal, quasiment inerte à toute réaction chimique, qui est de plus susceptible de sédimenter. Compte tenu de ces contraintes, les opérations chimiques mettant en œuvre du plutonium seront réalisées à l'aide de solutions dont l'acidité est suffisamment importante pour éviter l'hydrolyse du plutonium.

Il est admis que la tendance à l'hydrolyse des actinides suit la variation du potentiel ionique, c'est-à-dire que l'intensité de l'interaction augmente, d'une part, avec la charge localisée sur le centre métallique pour un élément donné : +4 (An^{4+}), +3,3 (AnO_2^{2+}), +3 (An^{3+}) et + 2,3 (AnO_2^{+}), et, d'autre part, avec le numéro atomique pour les ions au degré d'oxydation +III ou +IV. Il est important de noter que le mécanisme d'hydrolyse fait intervenir dans une première étape, le transfert d'un proton appartenant à une molécule d'eau coordonnée en première sphère vers une molécule d'eau située en seconde sphère de coordination. Dans une seconde étape, ce proton sera expulsé de la seconde sphère de coordination vers le milieu réactionnel. Enfin, il a été observé que l'hydrolyse des cations les moins hydrolysables (An^{3+} et AnO_2^{+}) conduit à la formation d'espèces monomériques, alors que l'hydrolyse des cations les plus acides (An^{4+} et AnO_2^{2+}) donne lieu à des phénomènes de polymérisation. Afin d'illustrer certains de ces points, il a été choisi de présenter plus particulièrement le comportement du plutonium vis-à-vis des réactions d'hydrolyse.

Très peu de données sont disponibles concernant l'hydrolyse de Pu(III) et de Pu(V). La principale raison est l'instabilité de Pu(III) vis-à-vis de son oxydation en Pu(IV) et celle de Pu(V) vis-à-vis de sa dismutation en Pu(IV) et Pu(VI). Afin d'éliminer ces contraintes, les données concernant l'hydrolyse des actinides au degré d'oxydation +III ont été obtenues essentiellement avec l'américium qui est stable au degré d'oxydation +III vis-à-vis de l'oxydo-réduction. Pour le degré d'oxydation +V, c'est exclusivement le neptunium qui est utilisé, car c'est le seul élément pour lequel ce degré d'oxydation est stable. Il est admis que le début de l'hydrolyse des actinides au degré d'oxydation +III et +V (formation d'un complexe de stoechiométrie 1:1) est observé respectivement pour des valeurs de pH de 7 et de 9.

Un exemple de complexation d'actinides IV appliquée à la décorporation

La décorporation vise à éliminer de l'organisme, au moyen d'une substance chimique complexante, des éléments toxiques chimiques et/ou radioactifs incorporés au milieu biologique. Actuellement, le DTPA est considéré comme le traitement à utiliser dans le cas d'une contamination. Cependant, les études *in vivo* montrent que son efficacité est perfectible. Le comportement chimique des An(IV) en présence de DTPA a fait l'objet d'un nombre limité d'études qui ne fournissent pas toujours des résultats cohérents entre eux. De plus, la structure de ces complexes n'est pas complètement résolue et la question du nombre de coordination du cation au sein du complexe reste sujette à discussion.

Une étude structurale a donc été menée avec le ligand nitrilotriacétique (NTA) qui peut être considéré comme une molécule modèle du DTPA. L'étude thermodynamique a permis de déterminer l'ensemble des constantes de complexation des actinides au degré d'oxydation IV, et l'étude structurale a permis de décrire la sphère de coordination pour l'ensemble des complexes limites.

Le suivi spectrophotométrique des solutions d'actinides en fonction de l'ajout de NTA permet de déterminer, par déconvolution des spectres, la spéciation de l'actinide en solution. (fig. 11).

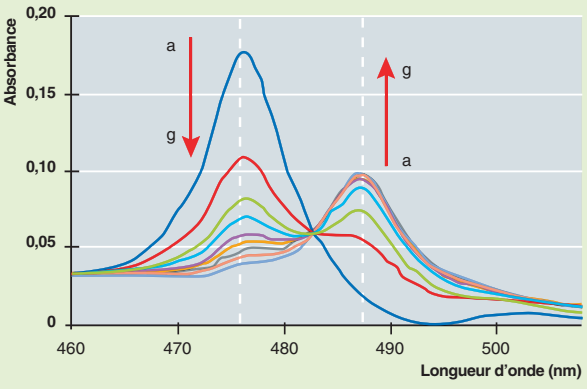


Fig. 11. Suivi spectrophotométrique de la formation du complexe de stoechiométrie 1:1 Pu(IV)-NTA - [Pu(IV)]=3mM, $[H^+]$=1M, a) $[NTA]_{tot}$=0,001M ; b) $[NTA]_{tot}$=0,004M ; c) $[NTA]_{tot}$=0,006M ; d) $[NTA]_{tot}$=0,01M ; e) $[NTA]_{tot}$=0,004M ; f) $[NTA]_{tot}$=0,008M; g) $[NTA]_{tot}$=0,01M

Ainsi, à partir de ces données expérimentales, il est possible de calculer les constantes conditionnelles, et apparentes, de formation des différents complexes :

$$Pu^{4+} + NTA \Leftrightarrow Pu(IV)\text{-}NTA$$

$$K_{4,1}^{cond,Pu} = \frac{[Pu(IV)\text{-}NTA]}{[Pu^{4+}]\ [NTA]_{tot}^{libre}}$$

En appliquant une méthodologie de déconvolution des spectres d'absorption, pour une acidité plus faible, et l'ajout de quantités de NTA allant jusqu'à 0,01M, la concentration de Pu(IV)-NTA et de Pu(IV)-NTA_2 dans chaque échantillon sont déterminées, ainsi que les constantes de formation du complexe de stoechiométrie 1:2 :

$$Pu(IV)\text{-}NTA + NTA \Leftrightarrow Pu(IV)\text{-}NTA_2$$

$$K_{4,2}^{cond,Pu} = \frac{[Pu(IV)\text{-}NTA_2]}{[Pu(IV)\text{-}NTA]\ [NTA]_{tot}}$$

Une étude similaire a été réalisée avec le neptunium au degré d'oxydation +IV et l'uranium également au degré d'oxydation +IV. Enfin, dans le cas du thorium, une méthode de compétition est mise en œuvre avec le neptunium, qui conduit au calcul de la constante de complexation de Th(IV) selon une stoechiométrie 1:1. Enfin, l'extrapolation des résultats obtenus avec U(IV), N(IV) et Pu(IV) a permis de déterminer la seconde constante de complexation de Th(IV).

Les valeurs des constantes apparentes des complexes formés en solution aqueuse sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1.

Constantes apparentes de formation des complexes d'An(IV) avec le NTA

	$\log K_{4,0,1}^{app}$	$\log K_{4,0,2}^{app}$
Th(IV)	14,6 ± 0,3	11,7 ± 0,8
U(IV)	15,6 ± 0,8	13 ± 0,8
Np(IV)	16,4 ± 0,2	14,2 ± 0,5
Pu(IV)	17,4 ± 0,2	15,2 ± 0,5

Des calculs de chimie théorique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été menés en considérant plusieurs hypothèses (fig. 12) :

- une coordination de 8 pour le cation, avec une symétrie C_2 ou S6 (respectivement notées A et B) ;
- une coordination de 9 pour le cation, obtenue en ajoutant une molécule d'eau en sphère interne de coordination, avec une symétrie C_2 (notée C).

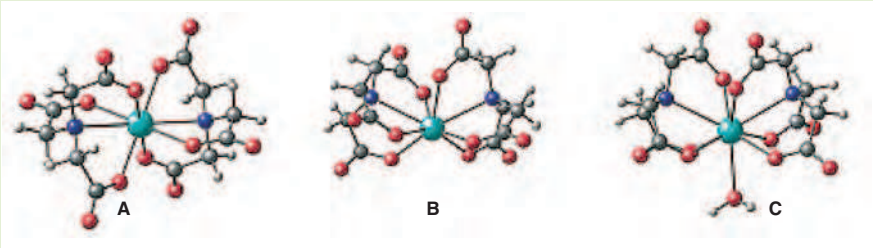


Fig. 12. Structures envisagées pour les complexes limites An(IV)-NTA_2.

Pour comparer ces différentes structures, la structure A a été choisie comme référence. Les résultats montrent que, lorsque le cation est coordiné 8 fois, la structure la plus stable en énergie est celle présentant une symétrie C_2 (structure A), quel que soit le cation. La différence d'énergie entre des structures de symétrie C_2 présentant un nombre de coordination de 8 ou 9 indique que les cations coordinés 8 fois (structure A) sont plus stables en solution pour Np(IV) et Pu(IV), alors que le cation coordiné 9 fois (structure C) est plus stable dans le cas de Th(IV). Dans le cas d'U(IV), la différence d'énergie entre ces deux nombres de coordination est faible et ne permet pas de conclure.

Les spectres EXAFS ont été mesurés sur des solutions contenant exclusivement le complexe limite An(IV)-NTA_2 des quatre actinides Th, U, Np et Pu. Les spectres ont été acquis au seuil LIII de l'actinide, sur la ligne de lumière de Rossendorf à l'ESRF.

Les valeurs moyennes des distances M-O déterminées montrent une diminution de la taille de la première sphère de coordination entre Th(IV) et Pu(IV), ce qui correspond à l'évolution habituellement observée en chimie de coordination selon laquelle les complexes sont thermodynamiquement plus stables lorsque le numéro atomique de l'élément augmente.

Une analyse plus détaillée des spectres EXAFS, qui fait intervenir plusieurs sphères de coordination, donne accès aux distances métal-azote. Il apparaît que la participation de l'atome d'azote à la première sphère de coordination est de plus en plus importante lorsque le numéro atomique de l'élément augmente le long de la série des actinides.

Les résultats des calculs de chimie théorique et des mesures EXAFS semblent indiquer que Np(IV) et Pu(IV) présentent un nombre de coordination de 8 alors que Th(IV) présente un nombre de coordination de 9 au sein du complexe An(IV)-NTA_2. Le cas du complexe U(IV)-NTA_2 en solution est plus délicat à interpréter, mais la structure du composé solide cristallisé qui a été déterminée indique un nombre de coordination de 9 pour ce cation. La coordinence de l'actinide au degré d'oxydation +IV varie donc le long de la série : 8 pour Np(IV) et Pu(IV), 9 pour Th(IV) et U(IV).

Ce résultat peut être corrélé avec les constantes de stabilité des complexes, obtenues précédemment. En effet, il est possible, à partir du rayon de Shannon de calculer les rayons ioniques des cations pour des coordinences de 8 ou 9, et par suite de tracer l'évolution des constantes de formation des complexes en fonction de z/r en.

Dans le cas des An(IV), il est courant que la coordinence de Np(IV) et Pu(IV) soit de 8. Si on fait l'hypothèse qu'il en va de même pour U(IV) et Th(IV), l'évolution de logK en fonction de 1/r8 n'est pas linéaire. Dans le cas où Th(IV) et U(IV) présenteraient une coordinence de 9, l'alignement avec Np(IV) et Pu(IV) serait meilleur.

Cette évolution confirme les résultats obtenus par les techniques d'étude structurale. Dans le cas du complexe de stoechiométrie 1:2 en particulier, un nombre de coordination de 8 pour Np(IV) et Pu(IV) indique que le cation métallique est lié de façon tétradente à chaque ligand NTA. Cela implique que chaque ligand NTA est lié au cation par ses trois fonctions carboxylates mais aussi par son atome d'azote. Une coordinence de 9 pour Th(IV) et U(IV) indique une liaison supplémentaire au sein du complexe, par exemple avec une molécule d'eau en première sphère de coordination.

Le couplage de deux approches complémentaires, thermodynamique et structurale, ainsi que de plusieurs techniques a permis de mieux décrire le comportement des An(IV) en présence de NTA, qui a été utilisé comme simulant du ligand DTPA.

Les constantes de formation des complexes de stoechiométrie 1:1 et 1:2 des An(IV) avec le NTA déterminées au cours de cette étude peuvent être comparées entre elles du fait de la similitude des conditions expérimentales utilisées pour chaque actinide.

Concernant l'étude structurale, les différentes données obtenues indiquent, d'une part, que le nombre de coordination du cation au sein du complexe An(IV)-NTA_2 varie le long de la série des actinides. Alors que NC=8 pour Pu(IV) et Np(IV), NC=9 dans le cas de Th(IV) et probablement U(IV), ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'une molécule d'eau en première sphère de coordination, et par ailleurs, que l'atome d'azote participe à la liaison entre le cation et le ligand ; celui-ci est alors tetradenté.

Dans le cas des actinides au degré d'oxydation +VI, le mécanisme d'hydrolyse est similaire pour l'uranium, le neptunium et le plutonium, ce qui explique que ce phénomène est très bien connu. Le pH de début d'hydrolyse pour le plutonium est situé vers 3,5 et correspond à un complexe de stoechiométrie 1:1, pour les solutions diluées à l'état de trace. Pour des valeurs de pH supérieures, les actinides au degré d'oxydation +VI polymérisent, et seuls les premiers motifs (complexes de stoechiométrie 2:2 et 3:5) ont été clairement identifiés.

Les actinides au degré d'oxydation +IV prédominent sous la forme An^{4+} seulement en milieu très acide (de concentration H^+ supérieure à 0,5 M). Les produits résultants de l'hydrolyse sont, dans la très grande majorité des cas, des produits polymérisés. Deux phénomènes amplifient encore cette complexité. D'une part, ces réactions de polymérisation sont complexes et, à l'heure actuelle, impossibles à représenter à l'aide d'un modèle simple, et d'autre part, les chaînes polymériques formées en solution évoluent sous forme colloïdale. Enfin, il faut noter que les produits d'hydrolyse sont, d'une part, inertes chimiquement, et d'autre part, qu'ils conduisent, au cours du temps, à la formation d'un composé solide oxyde hydraté. Ainsi, les seules données quantitatives disponibles pour caractériser l'hydrolyse du plutonium ont été obtenues avec cet élément à l'état de trace. Enfin, il est essentiel de préciser que la solubilité du composé tétra-hydroxyde de Pu(IV) est extrêmement faible. Le produit de solubilité pour un composé fraîchement préparé a été estimé de l'ordre de 10^{-55}.

En milieu acide nitrique, il a été observé que, pour une acidité de 0,1 M en proton, il y a dismutation de Pu(IV) et de Pu(V), en Pu(III) et Pu(VI), ainsi que polymérisation de Pu(IV), suite à son hydrolyse. La vitesse de polymérisation augmente avec la température, le temps, la présence d'autres ions en solution et, surtout, la concentration de plutonium. Ces phénomènes, extrêmement difficiles à gérer ont conduit à imposer la manipulation de solutions dont l'acidité est supérieure à 0,5 M en proton, pour l'ensemble des opérations concernant le plutonium lors du traitement du combustible nucléaire.

Cas général de la complexation en solution aqueuse

On observe en solution aqueuse de nombreux complexes des ions 5f. La stabilité desdits complexes dépend beaucoup du degré d'oxydation de l'ion. En général, l'ordre de stabilité des complexes est peu différent de celui observé dans le cas de l'hydrolyse : $Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^{+}$. L'inversion observée entre Pu^{3+} et PuO_2^{2+} est liée essentiellement à la contrainte stérique engendrée par l'accessibilité limitée au plan équatorial des ions actinyle et, dans certains cas, à l'encombrement stérique du ligand. Les liaisons étant majoritairement de type ionique, les complexes les plus stables sont obtenus avec des ligands de type base dure. Ainsi, pour la série des halogénures, on a l'ordre de stabilité suivant : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. C'est d'ailleurs cette aptitude considérable des ions fluorure à complexer les ions actinide qui permet de stabiliser ces ions au degré d'oxydation +VI sous la forme d'un complexe octaédrique MF_6, sans formation du motif transdioxo MO_2^{2+}. Après les ions fluorure, ce sont les ligands oxygénés qui donnent les complexes les plus stables. La nature des complexes des actinides en sphère interne ou sphère externe, c'est-à-dire selon que le ligand et le métal sont en contact direct ou séparés par une couche de molécule d'eau, est de plus en plus étudiée. Toutefois, aucun modèle prédictif n'est disponible actuellement, pour effectuer un choix raisonné des complexants, ou extractants, les mieux adaptés à nos objectifs de séparation.

Dans le cas particulier des ions de la famille des actinides et des lanthanides, il faut indiquer que la superposition d'un système d'extraction (solide/liquide ou liquide/liquide) à la complexation en phase aqueuse présente beaucoup de potentialité pour la séparation des ions inter-famille ou intra-famille au degré d'oxydation +III. Il faut préciser que le choix de ligands dont l'atome donneur est relativement plus mou que l'oxygène, au sens de Pearson, conduit à une meilleure séparation. Les atomes donneurs des ligands utilisés pour ces opérations de séparation sont le plus fréquemment le chlore et l'azote, voire le soufre. L'efficacité de la séparation dépendra alors de la différence de stabilité des complexes formés en solution aqueuse. Par exemple, les premières séparations An(III) / Ln(III) (séparation inter-famille) ont été réalisées à l'aide de résines échangeuses d'ions et d'un milieu complexant. Pour l'une, la séparation de l'américium et du prométhéum a été réalisée sur une résine échangeuses de cations et les ions chlorure, à forte concentration, comme complexant. Pour la seconde, la séparation An(III) / Ln(III) a été réalisée à l'aide d'une résine échangeuse d'anions et des ions thiocyanate (SCN^-) comme complexant. Dans le cas de la séparation intra-famille, c'est un ligand constitué d'une fonction hydroxy en position *alpha* d'une fonction carboxylique (l'acide *alpha*-hydroxybutyrique α-HIBA) qui a été le plus utilisé, en association avec une résine échangeuse de cation. Il faut noter que la purification des éléments d'actinides lourds effectuée aux États-Unis, à *Oak Ridge National Laboratory*, est basée sur ces principes : échange d'anions en milieu acide chlorhydrique concentré pour la séparation Am / Cm et échange de cations en présence du ligand α-HIBA pour la séparation Bk / Cf / Es / Fm. Avant de présenter trois exemples de complexation des ions d'actinides en phase aqueuse, il faut préciser que les approches développées pour les séparations An(III) / Ln(III) sont issues de ces travaux, c'est-à-dire fondées sur l'utilisation d'atomes donneurs comme l'azote ou le soufre. Ils sont complexants en phase aqueuse ou extractants en phase organique. Les figures 13 et 14 illustrent la spéciation des actinides au degré d'oxydation +III (Am (III) et Pu (III)) par le biais de techniques nucléarisées comme la spectrométrie de masse à ionisation électrospray et la microcalorimétrie.

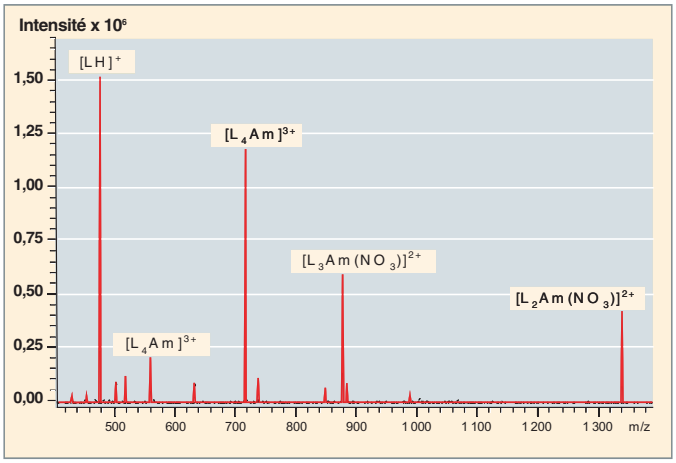


Fig. 13. Spectre de masse à ionisation électrospray (ESI/MS) des complexes de l'américium (III) ([Am] = 4.10^{-4} M) avec un ligand (L) de la famille des malonamide (L = **DMDOHEMA***, [L] = 8.10-4 M).

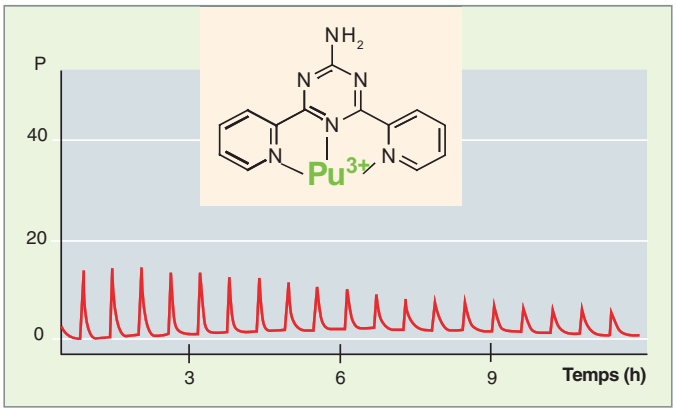


Fig. 14. Thermogramme normalisé obtenu par microcalorimétrie des titrages successifs du plutonium(III) par le ligand 2-amino-4,6-di-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine (ADPTZ) dans le mélange 75/25% MeOH/eau (obtenu à Atalante).

Cas des ions nitrate

Tout d'abord, il faut rappeler que le choix de l'acide nitrique comme milieu réactionnel pour l'ensemble des opérations de traitement du combustible est basé sur les propriétés oxydo-réductrice, acido-basique et complexante de l'acide nitrique. En effet, en milieu acide nitrique, le contrôle de la présence ou non de l'acide nitreux (en équilibre avec les oxydes d'azote volatils NOx), à l'aide des agents antinitreux, permet de maîtriser le degré d'oxydation des cations au degré d'oxydation +IV (U, Np et Pu). Par ailleurs, ces propriétés oxydo-réductrice modérées permettent, d'une part, une dissolution rapide et complète des combustibles nucléaires de type oxyde, et d'autre part, de limiter les phénomènes de corrosion des installations industrielles par cet acide minéral. En complément de ces propriétés oxydo-réductrices, l'acide nitrique est un acide moyennement fort, et si une fraction importante de l'acide nitrique est dissociée en solution aqueuse, une fraction reste sous forme moléculaire. Cette propriété est particulièrement intéressante, car elle permet le recyclage de l'acide nitrique et, ainsi, une minimisation des déchets de procédé produits. Enfin, les propriétés complexantes des ions de nitrates sont particulièrement bien adaptées car elles permettent, d'une part, d'obtenir une très grande solubilité des sels, ce qui favorise l'emploi de solutions concentrées autorisant ainsi de minimiser le volume des appareillages de procédé, et, d'autre part, de contrôler l'extraction, et la désextraction, par le phosphate de tri-n-butyle (TBP) des complexes neutres de nitrate d'actinide (fig. 15). En effet, il est aisé de contrôler l'extraction, et surtout la désextraction, des complexes neutres des ions d'actinides par le TBP, en imposant la concentration des ions nitrate en solution aqueuse, à l'équilibre thermodynamique avec la phase organique.

Si cette dernière propriété est probablement la plus importante, il faut bien admettre que dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas encore possible de parfaitement bien modéliser les phénomènes de complexation des ions actinide par les ions nitrate. En particulier, il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de prédire si les ions nitrate se comporteront comme des ligands monodentés ou bidentés et si ces ligands conduiront à des complexes en sphère interne ou externe. En revanche, il est bien connu que les ions nitrate conduisent à des complexes avec les actinides au degré d'oxydation +IV de stoechiométrie comprise entre 1 et 6. Parmi eux, les complexes supérieurs ($Pu(NO_3)_5^-$ et $Pu(NO_3)_6^{2-}$) sont anioniques et à la base de la méthode de purification la plus répandue et la plus efficace du plutonium, sur des échangeurs anioniques. Concernant les complexes nitrato inférieurs, ils présentent une grande importance pratique car ils permettent

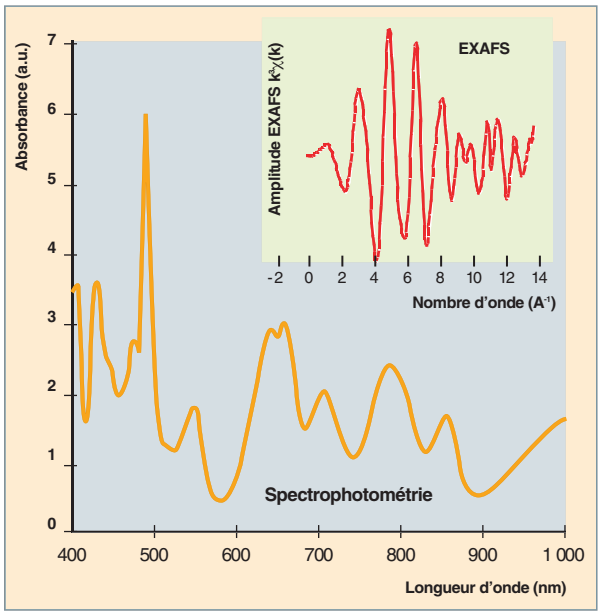


Fig. 15. Spectrophotométrie et spectre EXAFS au seuil L_{III} du complexe tétranitrato du plutonium (IV) au sein du solvate de phosphate de tri-n-butyle dilué dans le dodécane.

de stabiliser le plutonium au degré d'oxydation +IV lors de l'opération de dissolution. Enfin, le complexe tétranitrato de Pu(IV) est d'une importance capitale dans le procédé PUREX, car c'est cette espèce qui est majoritairement extraite en phase organique par le TBP.

Cas des ions peroxo

Si la complexation des ions d'actinides par le peroxyde de dihydrogène n'est pratiquement plus mise en œuvre industriellement, il est intéressant d'en discuter quelques aspects car cet exemple permet d'illustrer toute l'étendue de la réactivité des ions d'actinides. De plus, il ne faut pas oublier que les propriétés radioactives des actinides sont susceptibles de conduire à la formation de peroxyde de dihydrogène en solution. Ce composé possède, comme la grande majorité des réactifs chimiques, des propriétés acido-basiques, oxydo-réductrices et complexantes. La forme la plus basique de H_2O_2, qui est d'ailleurs la forme complexante, est O_2^{2-}. H_2O_2 est à la fois oxydant, avec un potentiel de l'ordre de 1,77 V/ENH, et réducteur avec un potentiel de l'ordre de 0,68 V/ENH. Ainsi, en milieu acide, la réduction de Pu(IV) par H_2O_2 et l'oxydation de Pu(III) également par H_2O_2 conduisant à l'obtention d'un état stationnaire où les deux degrés d'oxydation sont en équilibre. Concernant la complexation par les ions O_2^{2-}, il est bien connu que l'on peut former trois complexes successifs de Pu(IV) en solution aqueuse avec une stoechiométrie 2:1, 1:1 et 1:2 [$Pu_2(O_2)OH^{5+}$, $Pu_2(O_2)_2^{4+}$ et $Pu(O_2)_2$]. Le complexe de stoechiométrie 1:2 est non chargé, ce qui lui confère une faible solubilité en solution aqueuse. Ce comportement chimique a été mis à profit, dans le passé, pour la préparation du dioxyde de plutonium, après calcination du complexe peroxo de Pu(IV). Toutefois, la réduction parasite de Pu(IV) en Pu(III) conduit à l'obtention d'un mélange constitué des complexes $Pu(O_2)_2$ et $Pu_4(O_2)_7$, qui est un complexe mixte de Pu(IV) et de Pu(III). Dans le cas particulier de U(VI), qui n'est pas réductible par H_2O_2, il est bien connu que la complexation conduit à un complexe neutre [$UO_2(O_2)$] peu soluble qui conduit par calcination à UO_2.

Cas des ions oxalato

Comme dans le cas du peroxyde de dihydrogène, il est intéressant d'observer les propriétés acido-basiques, oxydo-réductrices et complexantes de l'acide oxalique. L'acide oxalique est un diacide dont la forme la plus basique est **bidenté***. Cette propriété des anions oxalate leur confère la capacité à réaliser des liaisons pontantes entre les différentes entités que l'on observe en particulier dans les composés solides. Dans le cas des ions d'actinides aux degrés d'oxydation +III et +IV, la complexation par les ions oxalate conduit à la formation de nombreux complexes dont la stoechiométrie s'étend de 1:1 à 1:4. La stoechiométrie 1:4 correspond d'ailleurs à une saturation de la sphère de coordination (CN = 8) du plutonium au degré d'oxydation +IV. Compte tenu des propriétés acido-

Décrire les solutions concentrées avec l'aide de la dynamique moléculaire ?

L'application des concepts de la chimie analytique a permis la maîtrise de nombreuses opérations chimiques en solution. Dans le cas de l'analyse chimique, un changement de milieu permet, dans la majorité des cas, d'exalter le comportement de l'espèce à doser dans le milieu que l'analyste impose. En revanche, un procédé industriel, comme celui du traitement du combustible nucléaire, implique généralement l'emploi de solutions concentrées. Dans ces conditions, la réactivité de l'élément que l'on cherche à maîtriser est considérablement modifiée par rapport à celle qu'il aurait en solution diluée. Cette difficulté, qui est, pour l'instant, contournée à l'aide de fonctions d'interpolation et/ou d'extrapolation, ne permet toutefois pas de prévoir quantitativement le comportement d'une espèce dans un milieu complexe pour lequel des données expérimentales manquent. Par exemple, bien qu'il soit aisé d'observer la formation de différents complexes supérieurs nitrato de Pu(IV), aucun travail n'a permis de confirmer formellement les valeurs des constantes de complexation publiées. En effet, le ligand nitrate ayant un faible pouvoir complexant, il est nécessaire de travailler à des concentrations élevées, qui interdisent la détermination de ces constantes sans prise en compte des phénomènes d'écart à l'idéalité.

Pour rendre compte de l'effet du milieu sur l'activité thermodynamique (a_i) d'une espèce i en solution, on évalue le coefficient d'**activité*** (γ_i) qui est lié à la concentration (C_i) par la relation : $a_i = \gamma_i . C_i$. Après de nombreuses tentatives pour établir des expressions théoriques des coefficients γ_i, les physico-chimistes ont été amenés à considérer des termes empiriques ou des effets de milieu de façon globale, sans chercher à les attribuer à une interaction physique clairement établie. Dans le cas des actinides, pour lesquels l'obtention de données thermodynamiques est délicate, peu de données sont disponibles. Pour pallier cette difficulté, on emploie régulièrement des « simulants » (pour éviter les contraintes liées à une forte radioactivité). Par exemple, Th(IV), U(VI) et les lanthanides(III) sont les espèces retenues pour simuler respectivement l'ensemble des ions d'actinides (IV), (VI) et (III).

Une meilleure maîtrise des effets de milieu, dans le but de quantifier le comportement des ions actinide, paraît donc essentielle, notamment d'un point de vue théorique. Dans cet encadré, il a été choisi de présenter la théorie BIMSA (« BInding Mean Spherical Approximation »), et surtout l'intérêt de son couplage avec la dynamique moléculaire (DM). En effet, la théorie BIMSA, fondée sur la mécanique statistique, permet, à partir d'une représentation microscopique des solutions et d'un jeu de paramètres, de calculer les coefficients osmotiques (et donc les coefficients d'activité) jusqu'à des concentrations élevées. Ces paramètres qui ont une signification physique sont potentiellement accessibles par d'autres méthodes, comme la dynamique moléculaire.

Dans la théorie BIMSA, les ions sont considérés, avec leur couche d'hydratation, comme des sphères dures chargées de diamètre σ^+ (ou σ^-). Le modèle prend en compte la formation de complexes et l'évolution de la permittivité du milieu ε avec la concentration en électrolyte. Enfin, le diamètre du cation hydraté est supposé varier linéairement avec la concentration de sel C_S : $\sigma^+ = \sigma^{+(0)} + \sigma^{(1)} C_S$

À terme, on souhaite utiliser BIMSA de manière prédictive pour le calcul de propriétés thermodynamiques de solutions de sels d'actinides. Mais pour cela il est nécessaire de proposer des valeurs de paramètres microscopiques à partir d'autres méthodes. Les paramètres microscopiques de BIMSA $\sigma^{+(0)}$ et $\sigma^{(1)}$ (respectivement le diamètre du cation hydraté à dilution infinie et le paramètre de changement de taille du cation hydraté avec la concentration) qui découlent de l'environnement structural du proche voisinage du cation sont des variables accessibles, notamment par simulations de dynamique moléculaire (DM). C'est dans ce contexte qu'ont été menées des études de solutions aqueuses du chlorure de dysprosium(III).

Dans un premier temps, BIMSA a permis de reproduire jusqu'à des concentrations élevées les coefficients osmotiques expérimentaux trouvés dans la littérature de sels de dysprosium, dont $DyCl_3$ (fig. 16).

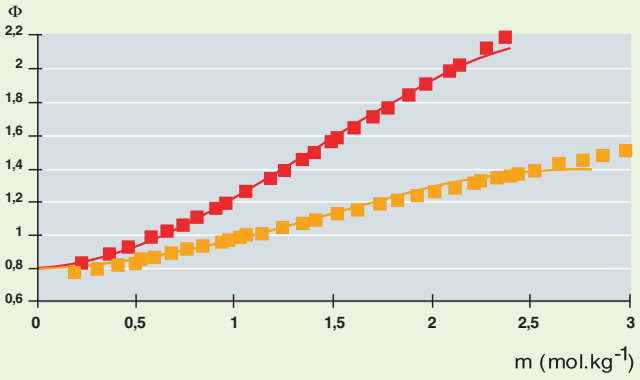


Fig. 16. Coefficients osmotiques expérimentaux [$DyCl_3$ (■), $Dy(NO_3)_3$ (■)] et calculés par la théorie BIMSA après optimisation des paramètres microscopiques (courbes en trait plein).

Le jeu de paramètres conduisant à cette modélisation s'est avéré cohérent avec des observations expérimentales. Les différents paramètres microscopiques optimisés étaient : $\sigma^{+(0)}$ = 0,951 nm et $\sigma^{(1)} = -71{,}6.10^{-3}$ nm.mol^{-1}.L. La valeur de $\sigma^{+(III)}$ est très proche de la seule valeur proposée dans la littérature obtenue et évaluée à 0,950 nm. Le paramètre $\sigma^{(1)}$ est difficilement comparable à des données expérimentales. Il reflète une évolution de la taille de la sphère d'hydratation avec la concentration, qui peut par contre être calculé à l'aide de la dynamique moléculaire.

Différentes simulations, allant d'un milieu dilué (0,05 mol.kg^{-1}) à un milieu fortement concentré (3,1 mol.kg^{-1}) ont été effectuées.

Dans toutes ces simulations, la première sphère de coordination de Dy^{3+} demeure inchangée, sans ion Cl^-, avec huit molécules d'eau dont les oxygènes sont à 0,237 nm de Dy^{3+}, en accord avec des résultats expérimentaux obtenus également lors de cette étude. Dans le cas d'une concentration de 3,1 mol.kg^{-1}, il reste seulement 18 molécules d'eau pour une entité $DyCl_3$. On aurait donc pu s'attendre, avec cette proportion très élevée d'ions Dy^{3+} et Cl^-, à la présence de paires d'ions $DyCl^{2+}$, ce qui n'est pas vérifié.

La seconde sphère de coordination de Dy^{3+} est constituée de molécules d'eau et d'ions Cl^-. La distance entre Dy^{3+} et ces molécules reste également invariante avec la concentration de la solution, ce qui semble, au premier abord, contradictoire avec la diminution de taille du « cation hydraté » dans le modèle BIMSA.

Les diamètres moyens des cations hydratés ont été estimés à partir des volumes accessibles au solvant des clusters comprenant un Dy^{3+} avec ses deux premières sphères d'hydratation, sans les ions Cl^-. Le diamètre moyen de ces clusters à faible concentration est en raisonnable accord avec le paramètre BIMSA $\sigma^{+(0)}$ compte tenu de la subjectivité des calculs de volumes moléculaires (à partir desquels sont issus les diamètres). De plus, ce diamètre diminue avec l'augmentation de la concentration. La décroissance de ce diamètre moyen est dû à une augmentation du nombre d'ions Cl^- et donc à une diminution du nombre de molécules d'eau dans la seconde sphère de coordination de Dy^{3+}. Cette diminution est alors en accord avec celle obtenue par ajustement des paramètres dans BIMSA (fig. 16).

Ainsi, la dynamique moléculaire fournit des informations structurelles compatibles avec celles utilisées dans le modèle BIMSA. Ces calculs permettent une détermination et une interprétation du paramètre $\sigma^{(1)}$ qui n'est pas immédiate à partir d'autres méthodes. La décroissance du diamètre du cation hydraté σ^+, n'est en effet pas corrélé à une évolution de la distance entre le cation et les molécules d'eau, mais à une diminution du nombre de molécules d'eau dans l'entité « cation hydraté ». La détermination de la valeur de ce paramètre nous apprend également, que cette évolution suit une loi polynomiale.

Il est envisagé, par conséquent, d'utiliser la DM comme l'une des méthodes (en complément des acquisitions expérimentales) permettant de fournir des données microscopiques pour l'amélioration de BIMSA, et cette théorie de façon prédictive. Pour obtenir des informations plus quantitatives, certains aspects nécessitent une investigation plus poussée, notamment en développant les modèles utilisés en dynamique moléculaire et en optimisant la détermination des paramètres BISMA issue de ces simulations.

basiques de l'acide oxalique et des cations d'actinides, la force motrice de la réaction de complexation par les anions oxalato est la compétition entre le proton H^+ et le cation actinide An^{4+} ou An^{3+}. Parmi les différents complexes, ceux de stoechiométrie 1:2 et 2:3 respectivement pour les ions d'actinides au degré d'oxydation +IV et +III, sont neutres et donc peu solubles en phase aqueuse. Ainsi, la solubilité des ions d'actinides est contrôlée à l'aide de l'ajustement de l'acidité nitrique et de la concentration d'acide oxalique en solution.

La calcination sous air des composés oxalato insolubles des éléments neptunium, plutonium et américium conduit à l'obtention des dioxydes AnO_2. Enfin, comme la précipitation de ces sels d'oxalate permet la séparation des actinides d'autres éléments, cette technique est universellement employée, tant dans les laboratoires que dans l'industrie nucléaire, pour les opérations finales conduisant à l'obtention de composés solides purs d'actinides.

Bien que le potentiel d'oxydo-réduction ne soit pas disponible dans la bibliographie, il est connu que la cinétique de réduction de Np(VI) en Np(V) puis Np(IV) et Pu(VI) en Pu(IV) par l'acide oxalique est très lente, à température ambiante, en milieu acide. En revanche, à haute température et par exemple lors de la transformation des composés oxalato en dioxyde, les propriétés réductrices des ions d'oxalates sont bien connues, aussi bien vis-à-vis de Pu(VI) que de Pu(IV).

Philippe Moisy et Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

Conclusion et perspectives

Il apparaît ainsi que la famille des éléments d'actinides possède des propriétés physicochimiques qui lui confère une diversité de formes chimiques particulièrement riche. En marge de ce chapitre, précisons également que la chimie du solide (métaux purs, alliages, composés céramique, etc.) permet également la formation de composés aux propriétés spécifiques. Cette diversité est la conséquence directe des propriétés des orbitales 5f et 6d, proportionnellement plus délocalisées que leurs homologues 4f. Il apparaît ainsi particulièrement opportun de comprendre les propriétés électroniques des orbitales frontières afin de mieux maîtriser les processus qui sous-tendent la chimie de complexation des actinides. C'est dans ce but qu'un effort croissant a porté sur les techniques sondes et leur couplage avec les outils modernes de la chimie théorique. Il n'en demeure pas moins que notre compréhension globale de la nature même de la liaison actinide – ligand reste limitée.

Ainsi, en solution aqueuse, milieu pour lequel l'état de l'art est le plus complet, il faut bien noter que la description du comportement chimique des actinides « légers » n'est pas encore achevée, ce qui se traduit par une modélisation délicate. Pourtant, c'est cette maîtrise de la modélisation de comportement physicochimique de ces éléments qui ouvrira les plus grandes perspectives pour les nouveaux procédés séparatifs. On voit à quel point la chimie en solution (thermodynamique, cinétique et structurale) des éléments actinide est un enjeu de la physico-chimie moderne, car décrire le comportement de ces éléments, dit lourds, est à la base des futurs procédés de traitement des combustibles usés et de recyclage des actinides.

Bibliographie

« The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements », third edition, edited by L.R. Morss, N.M. Edelstein and J. Fuger, with Honorary editor J.J. Katz ; published by Springer, The Netherlands, 2006.

« Chemical thermodynamics », edited by OECD – Nuclear Energy Agency, published by Elsevier B.V., The Netherlands.

Madic (Ch.) « Le plutonium – une brève introduction à ses propriétés nucléaires et physicochimiques » dans Revue générale nucléaire, 1995, n° 1.

Fernandez (B.) « De l'atome au noyau, Une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire », éd. Ellipses, Paris (2006).

Philippe Moisy et Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

Avec la contribution de Claude Berthon, Laurence Berthon, Lucie Bonin, Émilie Bossé, Marie-Christine Charbonnel, Philippe Guilbaud, Dominique Guillaumont, Manuel Miguirditchian, Alexandre Ruas, Christian Sorel et Laurent Venault,
Département radiochimie et procédés