

• **Définition** : *Méthode de dosage basée sur le principe d'identité de la composition isotopique d'un élément subissant diverses transformations chimiques.*

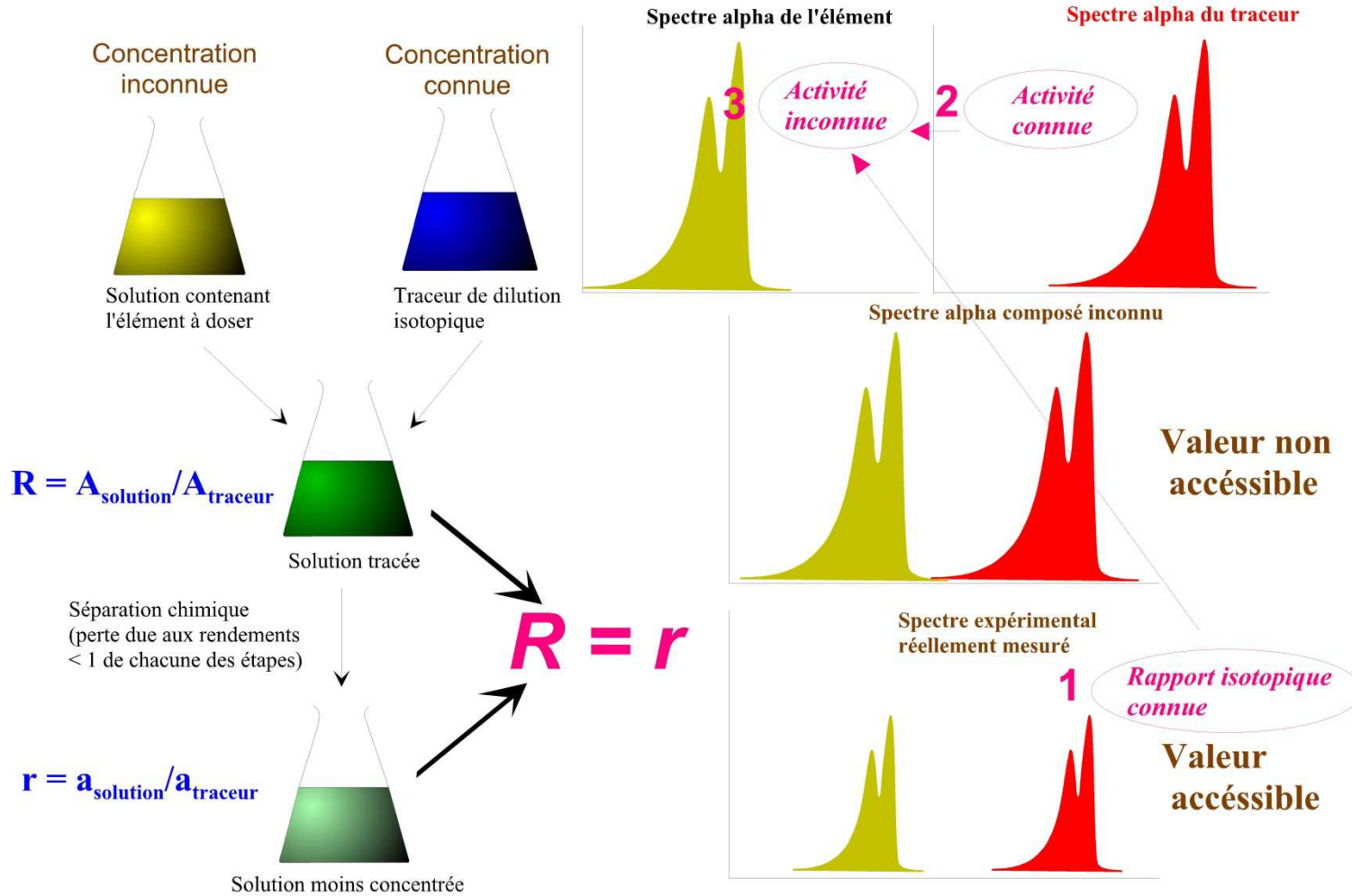
SI INITIALEMENT les isotopes se sont trouvés dans des conditions physico-chimiques identiques.

LA DILUTION ISOTOPIQUE

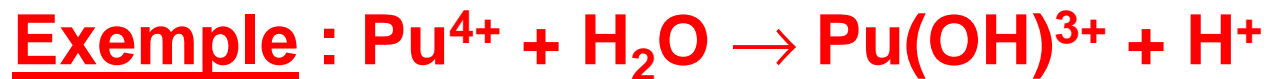
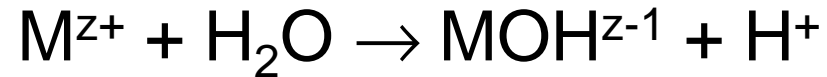
- **Avantages** : La méthode est applicable même si :
 - les opérations chimiques sont non quantitatives
 - la séparation de l'élément n'est pas complète
- **Conditions opératoires** :
 - phases homogènes
 - formes chimiques identiques
 - états d'oxydation identiques
 - échange isotopique réalisé

LA DILUTION ISOTOPIQUE

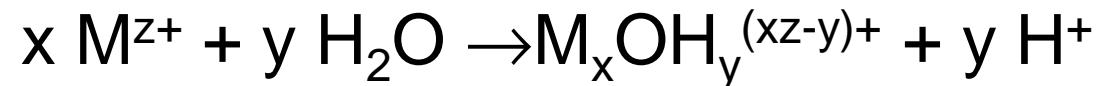
PRINCIPE SIMPLIFIÉ



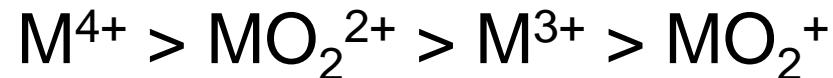
- Formation de complexe hydroxomononucléaire :



- Formation de complexe hydroxopolynucléaire :

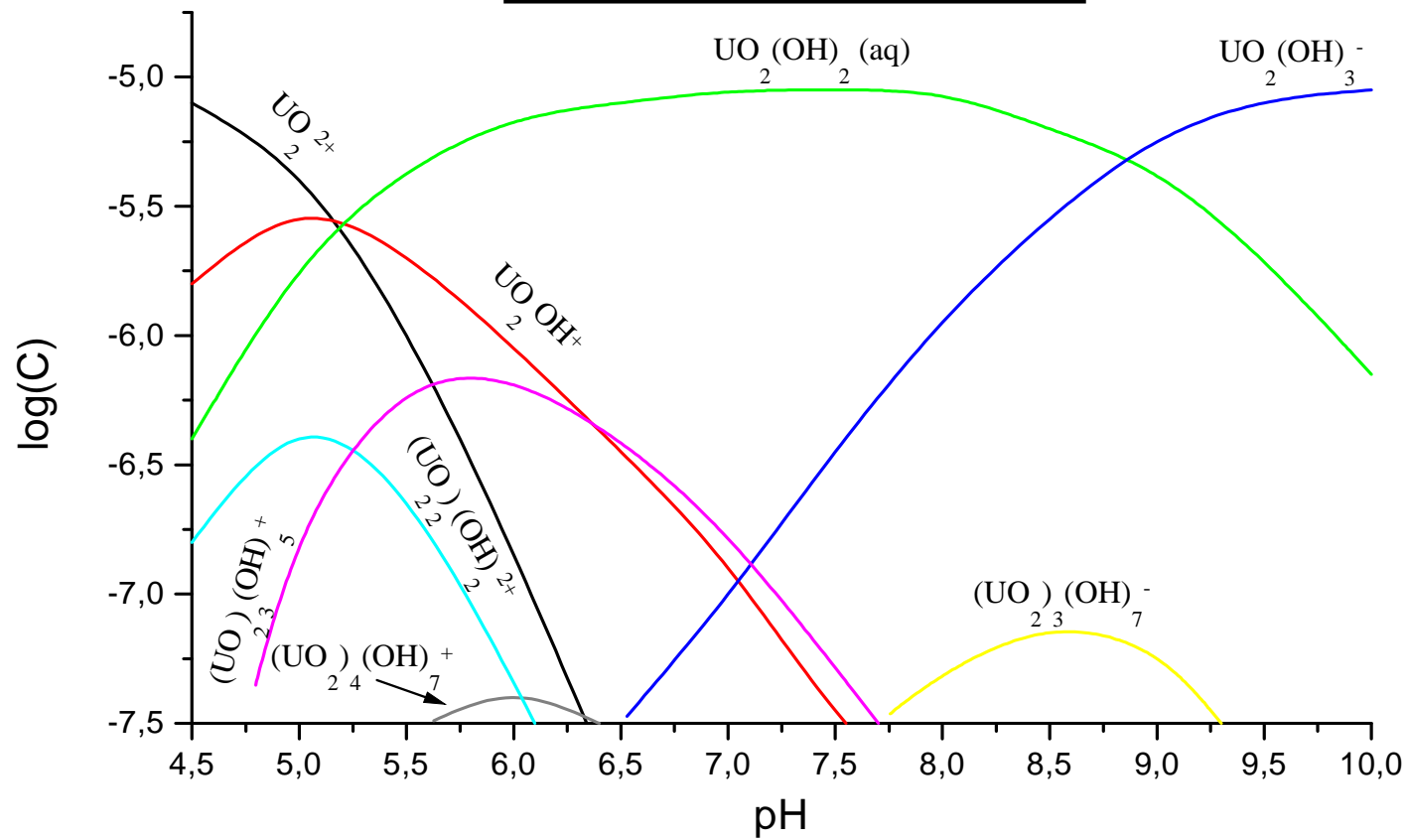


- Aptitude à l'hydrolyse :

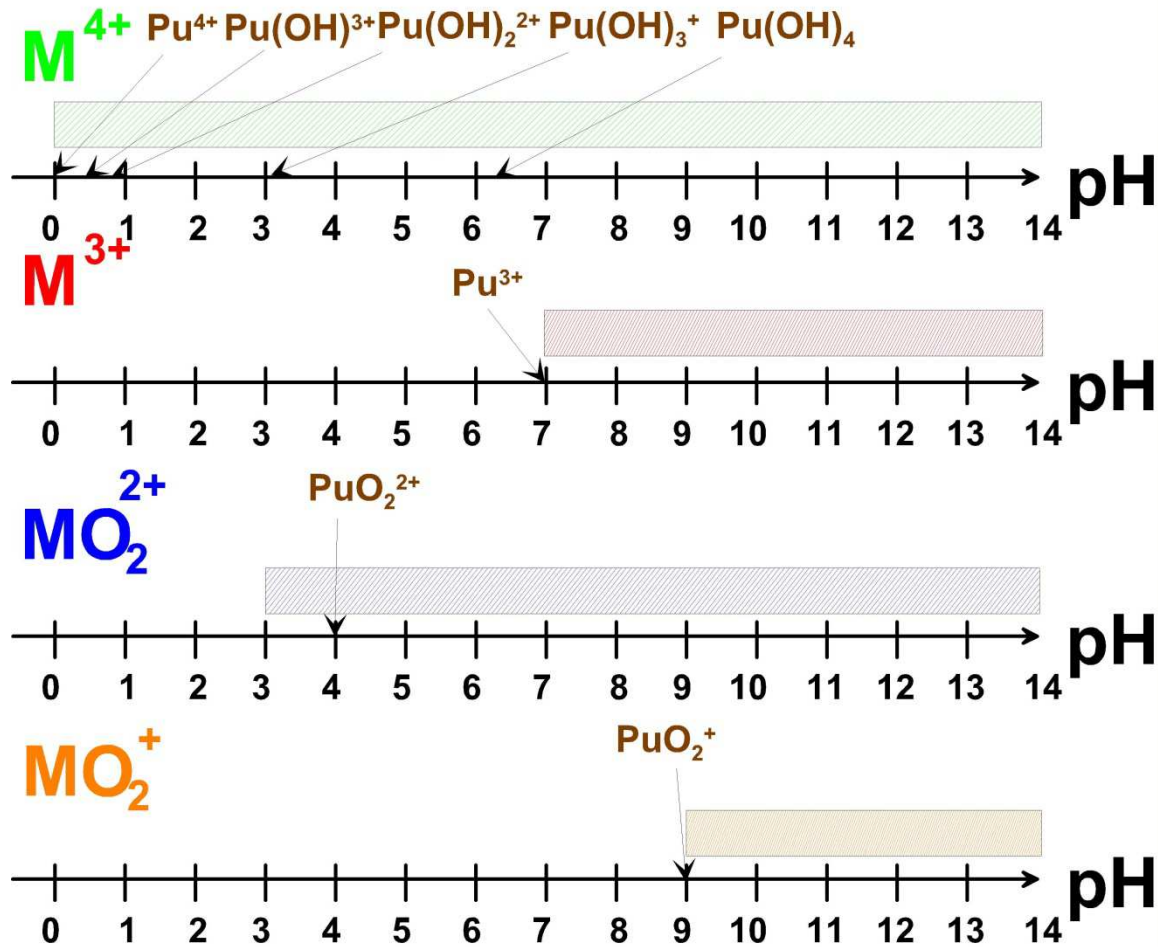


RÉPARTITION DES ESPÈCES

Diagramme de distribution
des hydroxydes de U(VI)



HYDROLYSE



- Rappels :

- Oxydation : perte d'électron(s)



- Réduction : gain d'électron(s)



- *Les électrons peuvent être échangés par :*

- électrolyse
 - réaction chimique

- Définition d'un couple redox :

Un couple redox lie deux espèces chimiques d'un même élément et de nombre d'oxydation différent. Il est caractérisé par un potentiel normal d'oxydo-réduction (E^0) défini par la loi de Nernst.

Réaction simple : $Ox + n e^- \rightarrow Red$

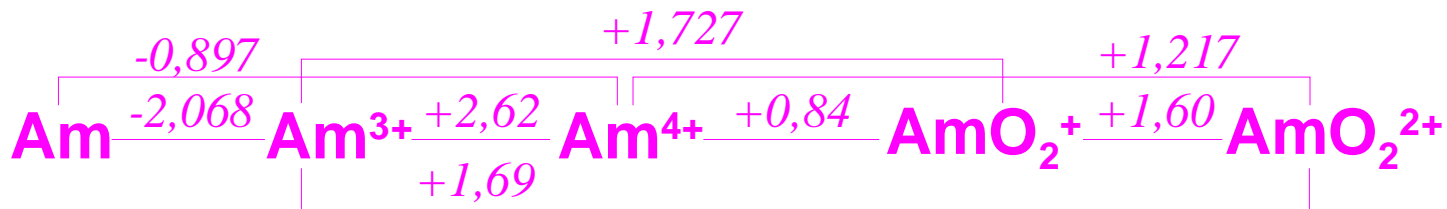
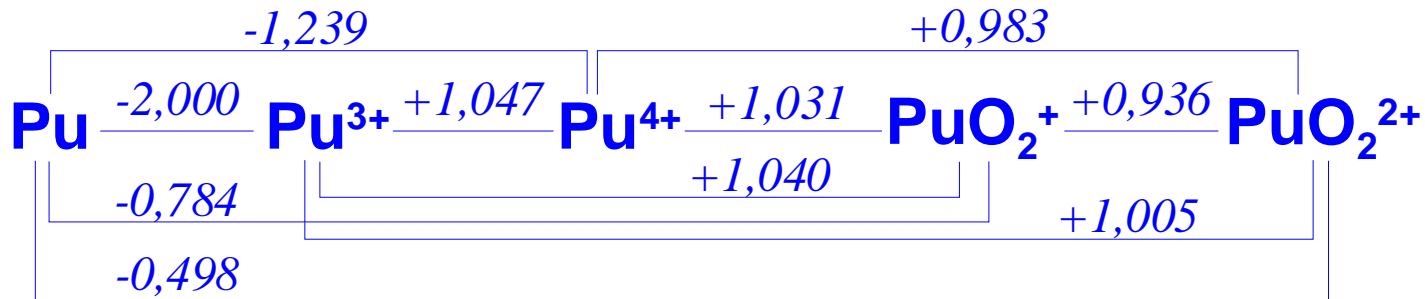
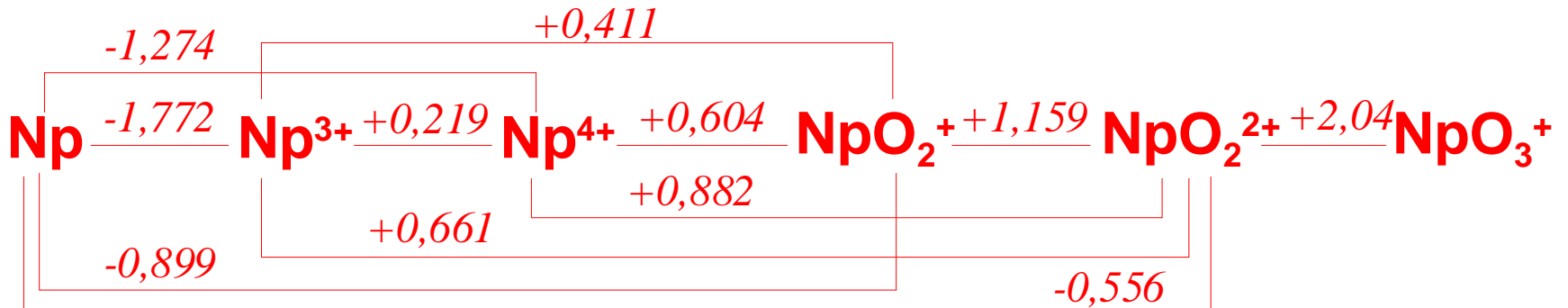
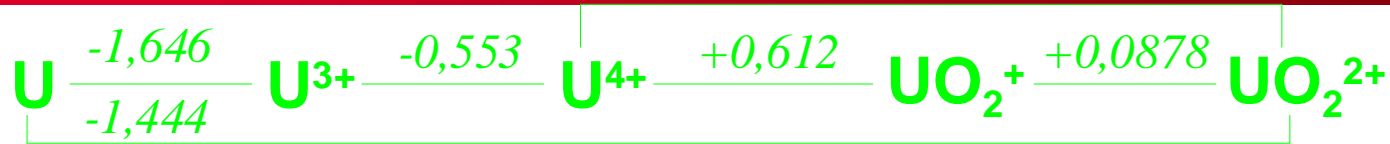
Loi de Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

E^0 est défini pour $pH = 0$ et
 $[Ox] = [Red] = 1 \text{ M}$

QUELQUES POTENTIELS RÉDOX

+0,2673



$I = 0, 25^\circ C$

V/ENH

POTENTIELS APARENTS

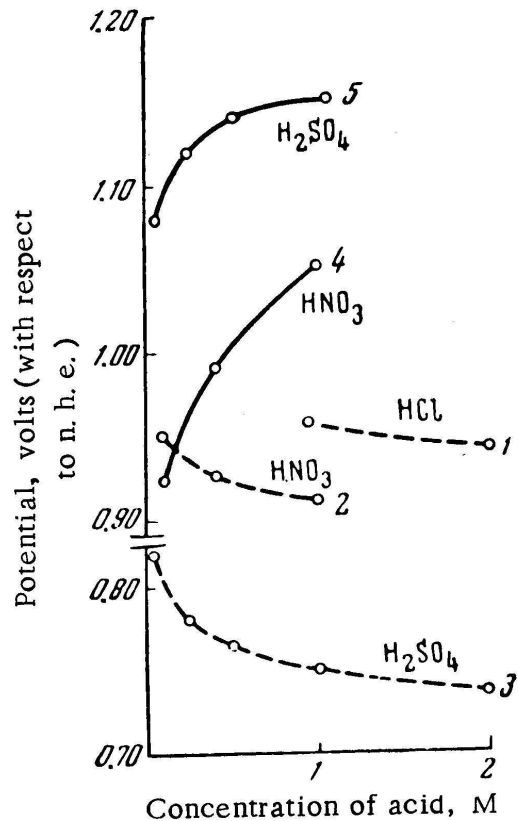
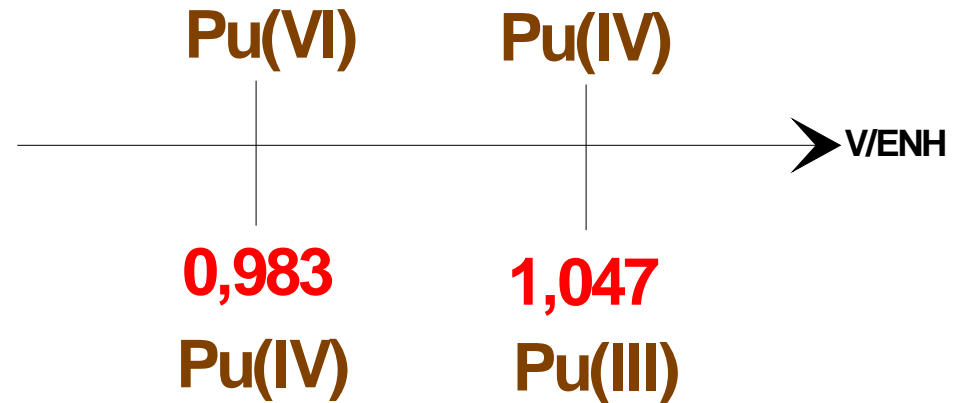


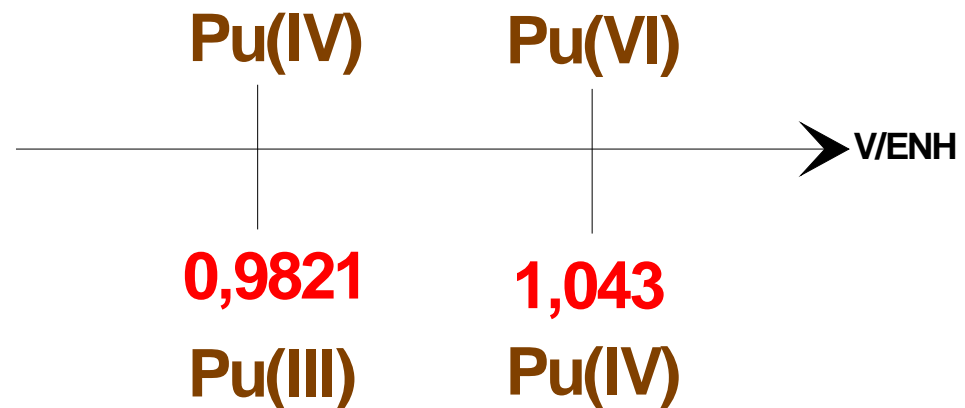
FIGURE 14. Potentials of Pu (IV)/Pu (III) and Pu (VI)/Pu (IV) as a function of the concentration of HCl, HNO₃ and H₂SO₄.

1 - 3 - Pu (IV)/ Pu (III); 4, 5 - Pu (VI)/ Pu (IV).

Potentiel Standard I = 0, 25°C, 1 bar



Potentiel formel HClO₄ 1 M, 25°C, 1 bar



DEGRÉS D'OXYDATION

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
												I		
					II	II	II	II	II	II	II	II	II	
III			III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV			
		V	V	V	V	V	V	V	V					
			VI	VI	VI	VI	VI							
				VII	VII	VII								

Degré d'oxydation le plus stable en milieu acide

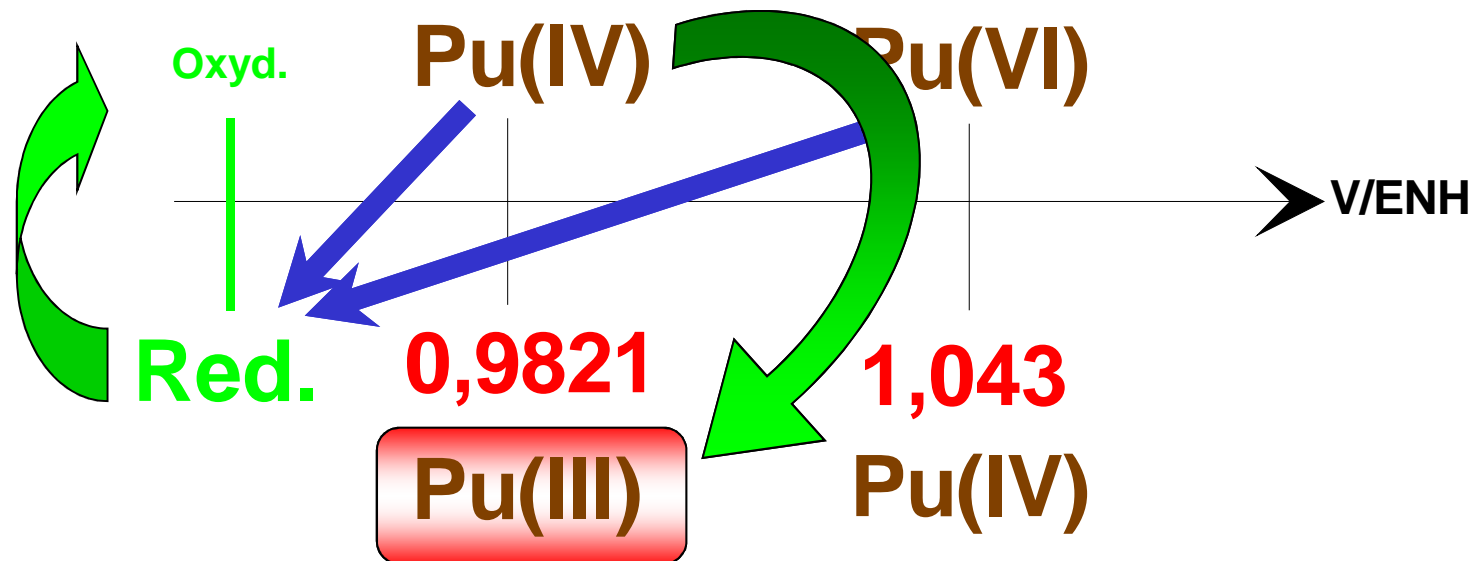
Degré d'oxydation inusuel (en sel fondu, à l'échelle des indicateurs, état gazeux, par β)

Les transuraniens possèdent un grand nombre d'états d'oxydation observables en solution. Certains ne sont stables que dans des milieux particuliers.

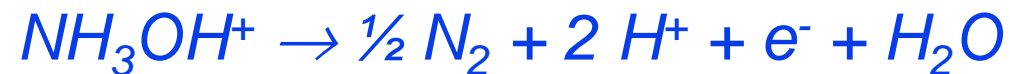
- Basique : **Np(VII), Pu(VII), Am(VII)**
- Fortement complexant : **Cm(IV), Am(IV)**
- Eau : **U(III)**

CYCLE RÉDOX - RÉDUCTION

- Plutonium : Pu(III), Pu(IV) et Pu(VI)
- Objectif : obtenir Pu(IV)

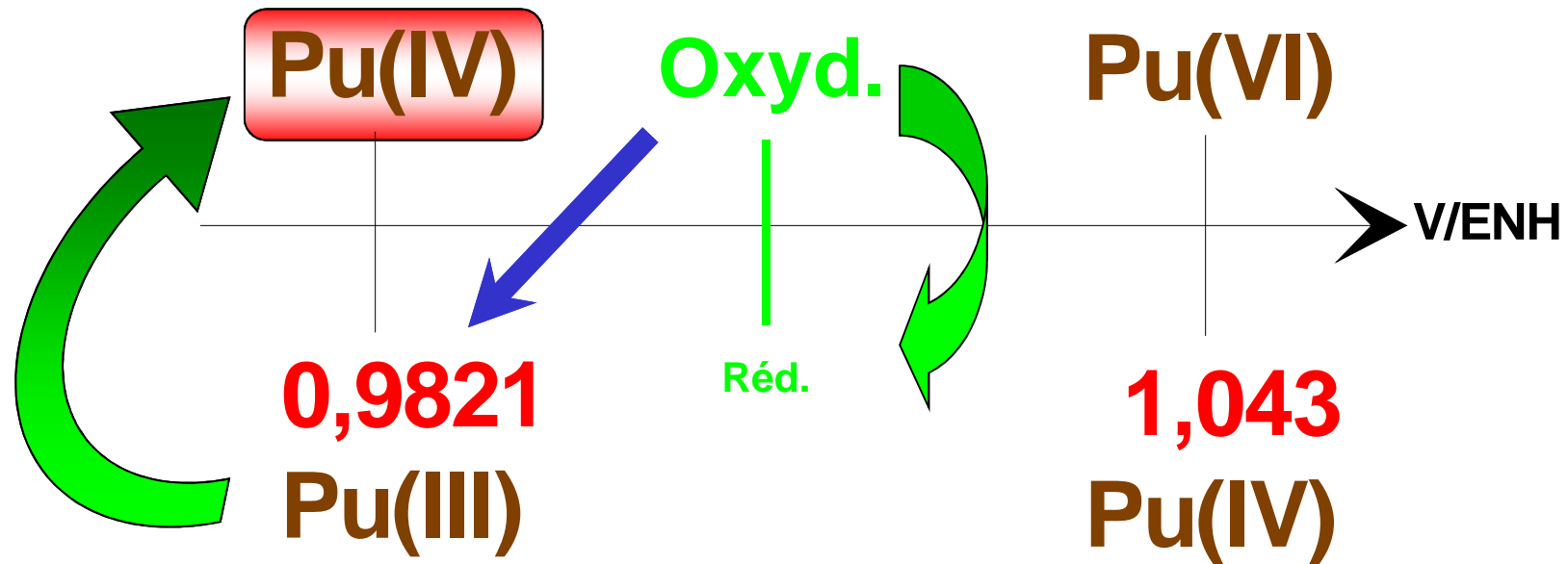


–Exemple : chlorhydrate d'hydroxylamine - $E^0 = -1,87 \text{ V/ENH}$



$\Rightarrow \text{Pu(III)}$

CYCLE RÉDOX - OXYDATION

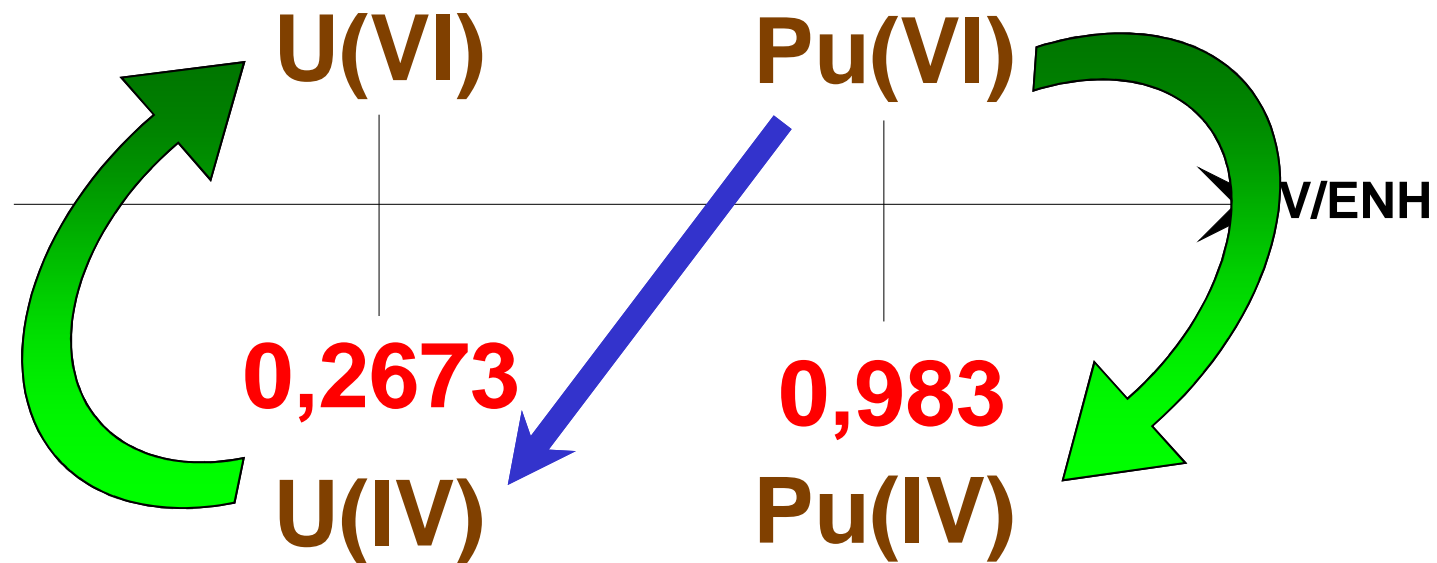
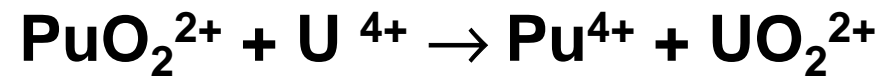


- Oxydation : Pu(III) en Pu(IV)
- Exemple : nitrite de sodium - $E^0 = 0,983V/ENH$

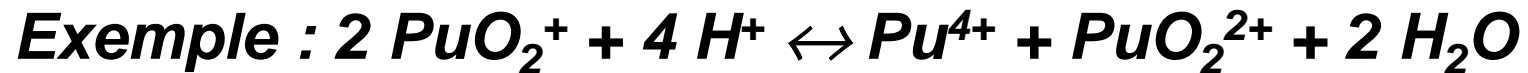


- Réactions entre actinides :

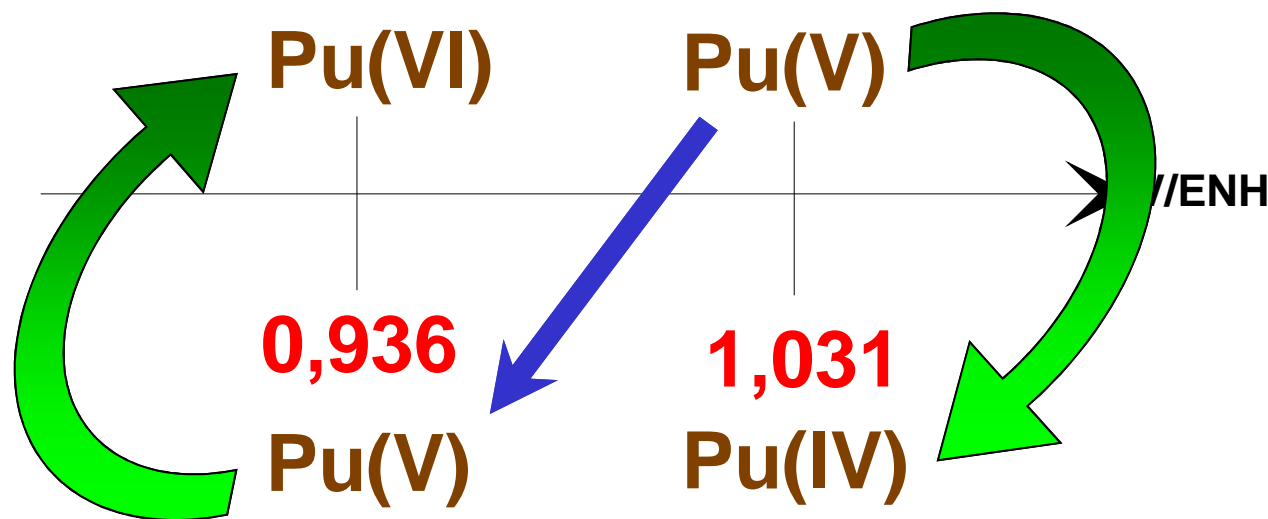
En milieu HClO_4 1 M



•Dismutation :



Pu(V) dismute en milieu acide, mais est particulièrement stable dans l'eau de mer (pH = 5-6) où il est l'espèce prédominante.



- **Définition** : Soient BX l'espèce chimique contenant X et CX^* l'espèce chimique contenant le traceur X^* . La réaction d'échange est :



L'échange isotopique est réalisé lorsque

$$\mathbf{Activité(BX) = Activité(CX^*)}$$

- Cinétique d'échange :

Le temps de demi-réaction τ (i.e. le temps pendant lequel la moitié des réactifs ont réagi) est égal à :

$$\tau = \frac{\ln(2)}{k \times (b + c)}$$

Avec :

- b & c les concentrations initiales des espèces B et C
- k la constante de vitesse

A l'échelle des indicateurs, l'échange isotopique n'est réalisé qu'en chauffant la solution.

- **Précautions :**

- *Éliminer l'adsorption et l'hydrolyse*

- Acidification de l'échantillon
 - Voire, ajout de complexant
 - Conservation des traceurs en milieu acide fort (HNO_3 4 M)

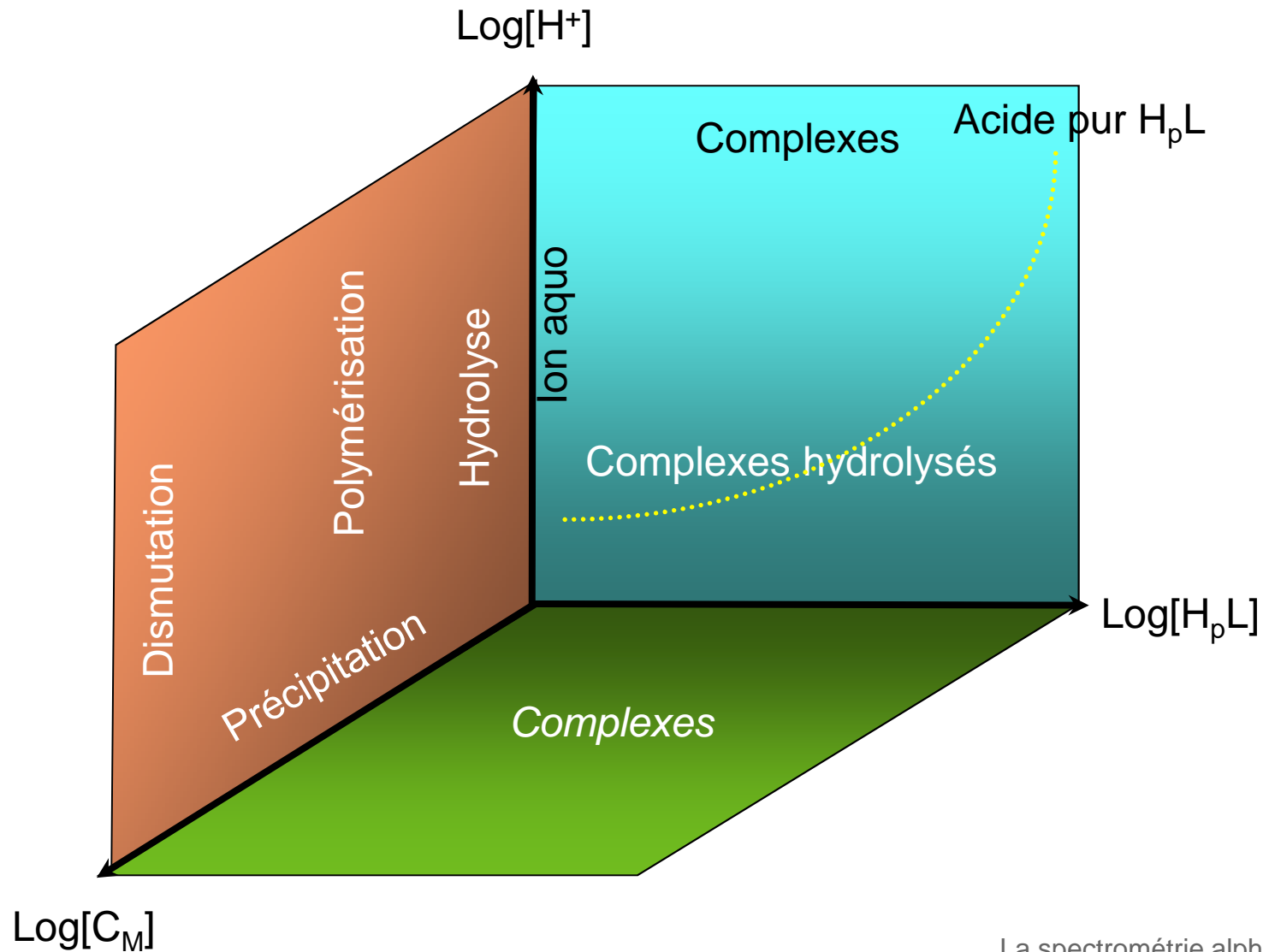
- *Cycle d'oxydo-réduction*

- Stabilisation initiale d'un état de valence connu

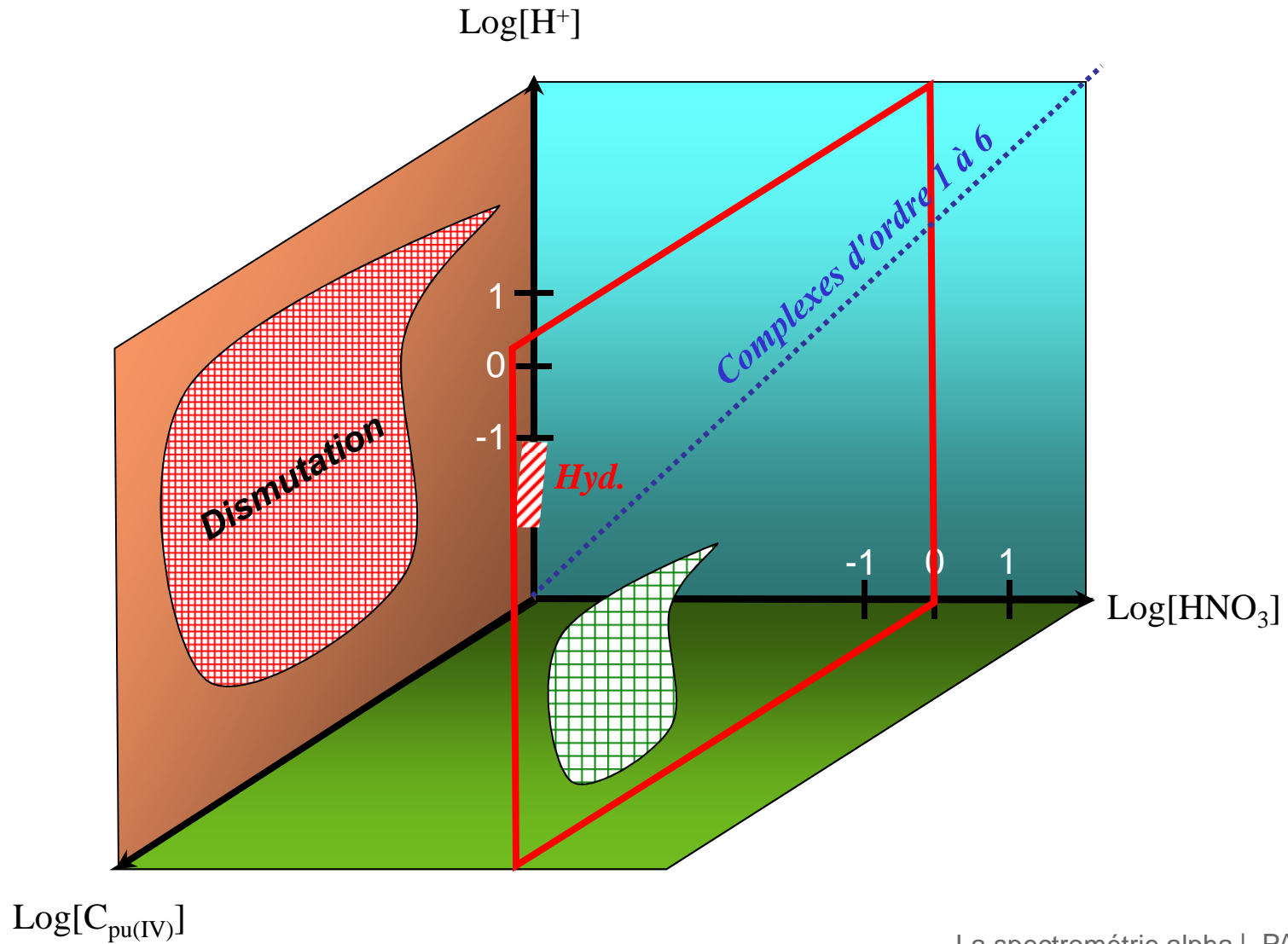
- *Echange isotopique*

- Chauffage

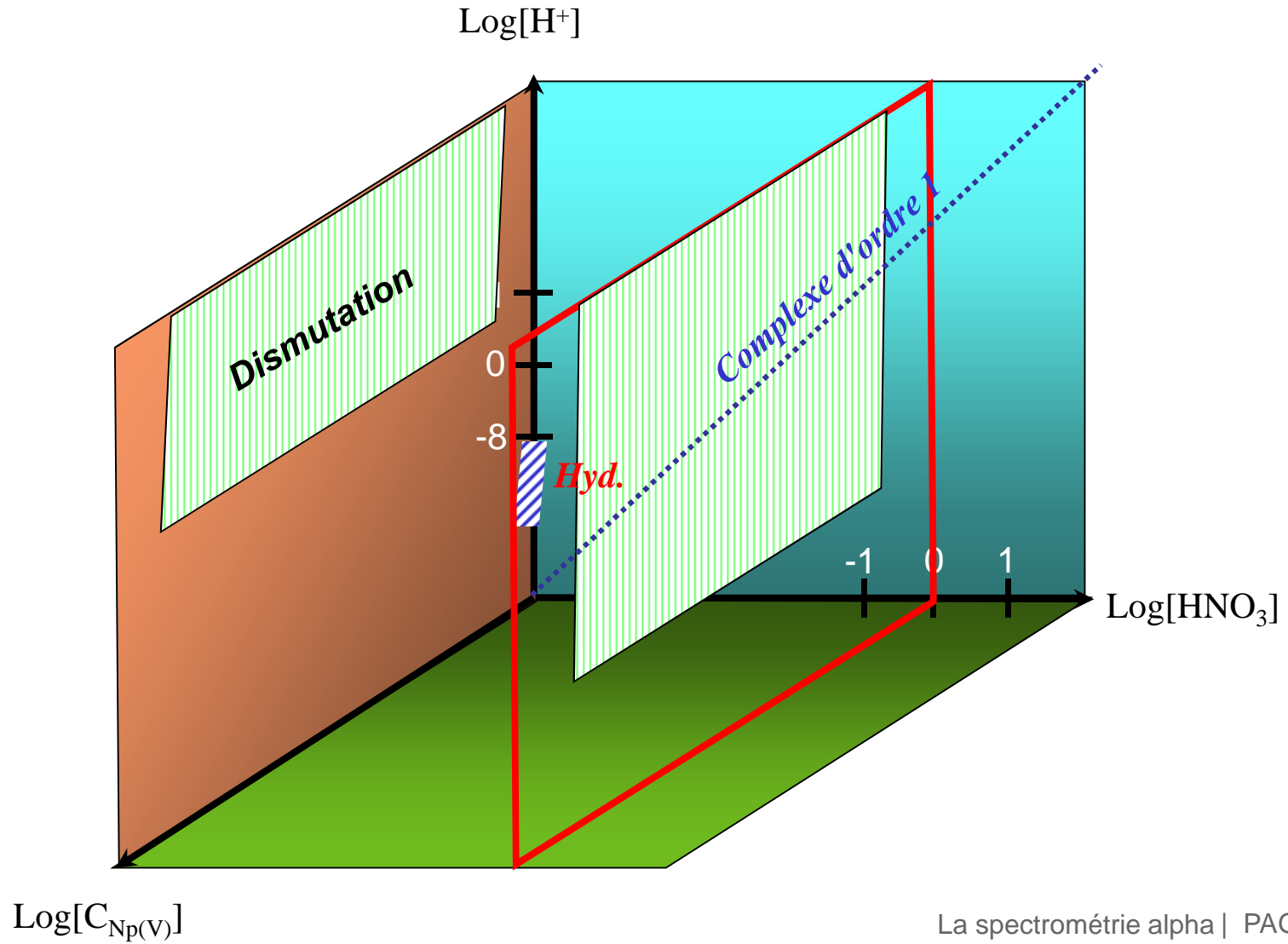
PROPRIÉTÉS DES AN EN SOLUTION AQUEUSE



PU(IV) – HNO₃



NP(V) – HNO₃



<u>Traceur</u>	<u>Echantillon tracé</u>
Activité initiale : $A_0(X^*)$	Rapport isotopique final : $r = a(X)/a(X^*)$

$$\Rightarrow A_0(X) = r \cdot A_0(X^*)$$

–Exemple : dosage de ^{238}U par ^{233}U

TRACEUR MONOISOTOPIQUE ECHANTILLON NON MONOISOTOPIQUE

<u>Traceur</u>	<u>Echantillon</u>
Activité initiale : $A_0(X^*)$	R.I. final : $r = \frac{a(X)}{a_{traceur}(X^*) + a_{échant.}(X^*)}$
	R.I. initial : $R_{init} = \frac{a_{échant.}(X)}{a_{échant.}(X^*)} = \frac{A_{échant.}(X)}{A_{échant.}(X^*)}$

$$\Rightarrow A_0(X) = A_0(X^*) \times \frac{r}{1 - \frac{r}{R_{échant}}}$$

–Exemple : dosage de $^{241+243}\text{Am}$ par ^{241}Am

TRACEUR ET ÉCHANTILLON NON MONOISOTOPIQUES

<u>Traceur</u>	<u>Echantillon</u>
Activité initiale : $A_0(X^*)$	R.I. final : $r = \frac{a_{\text{échant}}(X) + a_{\text{traceur}}(X)}{a_{\text{traceur}}(X^*) + a_{\text{échant}}(X^*)}$
R.I. initial : $R_t = A_{0,t}(X)/A_{0,t}(X^*)$	R.I. initial : $R_e = A_{0,e}(X)/A_{0,e}(X^*)$

$$\Rightarrow A_{0,e}(X) = A_{0,t}(X^*) \times \frac{R_t - r}{\frac{r}{R_e} - 1}$$

–Exemple : dosage de $^{242+244}\text{Cm}$ par $^{242+244}\text{Cm}$ (traceur)