

## Influence de la température sur le couple rédox Ce(IV) / Ce(III) en milieu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / NaHCO<sub>3</sub> concentré entre 15 et 50°C.

Nathalie LARABI-GRUET<sup>1</sup>, Annie CHAUSSE<sup>2</sup>, Pierre VITORGE<sup>3</sup>,  
Ludovic LEGRAND<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CEA-Saclay, DEN/DANS/DPC/SECR/L3MR, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France – 01.69.08.35.06 – nathalie.gruet@cea.fr

<sup>2</sup>Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (CNRS-CEA-Université d'Evry UMR 8587), Université d'Evry Val d'Essonne, 1 rue du Père Jarlan, 91025 Evry Cedex, France – 01.69.47.77.07 – annie.chausse@univ-evry.fr

<sup>3</sup>CEA-Saclay, DEN/DANS/DPC/SECR/LSRM, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France – 01.69.08.32.65 – pierre.vitorge@cea.fr

Le cérium est le seul élément non radioactif des séries f, pour lequel des réactions d'oxydo-réduction entre ses degrés d'oxydation trois et quatre, sont suffisamment rapides pour pouvoir étudier les équilibres correspondants par divers techniques électrochimiques. Les meilleurs résultats ont ici été obtenus par la voltammétrie à signaux carrés de potentiel (SWV) sur une électrode à goutte de mercure statique (SMDE). Le courant de pic différentiel ( $\Delta I_p$ ) et le potentiel de pic ( $E_p$ ) des vagues voltampérométriques obtenues par SWV ont permis respectivement la détermination du coefficient de diffusion apparent du Ce(IV) ( $D_{IV}$ ) et du potentiel normal apparent du couple Ce(IV/III) ( $E^\circ$ ). Ces deux constantes électrochimiques ont été calculées en milieu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / NaHCO<sub>3</sub> de force ionique élevée (3,29 mol.L<sup>-1</sup> à 4,39 mol.L<sup>-1</sup>) et tamponné  $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] \approx 10$ .

Le potentiel  $E^\circ$  a été obtenu après correction des effets des coefficients d'activité et du potentiel de jonction, l'influence de la concentration en carbonate (de 1,06 à 1,45 mol.L<sup>-1</sup>) met en évidence l'échange de deux ions carbonate (pente d'environ  $2 RT/F$  par unité de  $\ln[CO_3^{2-}]$ ) entre les complexes limite de Ce(IV) et Ce(III), ce qui confirme les stœchiométries généralement admises : Ce<sup>III</sup>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>5-</sup> et Ce<sup>IV</sup>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>8-</sup>. Une légère déviation de la pente de la courbe  $E^\circ$  en fonction de  $[CO_3^{2-}]$ , est interprétée comme une manifestation de la dissociation partielle de Ce<sup>IV</sup>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>8-</sup>.  $\log_{10} K_6^{IV} = 0,42$  (0,97) à 15°C (50°C) en est déduit. L'influence de la température sur  $E^\circ$  a permis de déterminer  $T^\circ \Delta_r S \approx -50$  kJ.mol<sup>-1</sup> et  $\Delta_r H \approx -70$  kJ.mol<sup>-1</sup> à  $T^\circ = 298,15$  K. Les contributions enthalpiques et entropiques sont donc du même ordre de grandeur.

Ce travail s'intègre dans un cadre général de recherches visant à l'acquisition de données thermodynamiques pour modéliser le comportement de radionucléides au voisinage d'un stockage ou entreposage éventuel de déchets.