

# Effet de la température sur les rendements radiolytiques primaires en électron hydraté

Gérard Baldacchino, Georges Vigneron et Stanislas Pommeret

CEA/Saclay, DSM/DRECAM/SCM URA 331 CNRS, 91 191 Gif-sur-Yvette cedex

## Rappel du projet

Il a été démontré que l'élévation de la température modifie fortement la réactivité des espèces radiolytiques de l'eau et agit en particulier sur la formation de  $H_2$  et  $H_2O_2$ , produits à considérer comme néfastes et à contrôler dans l'éventualité d'un stockage des déchets radioactifs dans les différentes matrices proposées. Pour mieux comprendre les évolutions déjà observées [1] et celles que nous suspectons, nous avons proposé, à l'aide de notre cellule d'irradiation haute température (500°C) couplée à l'accélérateur d'électrons ALIENOR, de mener deux études :

- 1- Obtenir l'évolution du rendement radiolytique de formation de l'électron hydraté en présence de capteurs de l'électron sec (dication cadmium, dianion sélénate, ...) précurseur de l'électron hydraté [2,3].
- 2- Etudier un équilibre particulier qui lie les radicaux électron hydraté et hydrogène atomique ( $OH^- + H^\bullet \leftrightarrow e_{aq}^- + H_2O$ ). En effet, alors qu'à température ambiante cet équilibre (cinétiquement limité) est fortement déplacé vers la gauche, à haute température il est déplacé vers la droite et compte pour 20 % de la formation totale en électron hydraté.

## Résultats des études

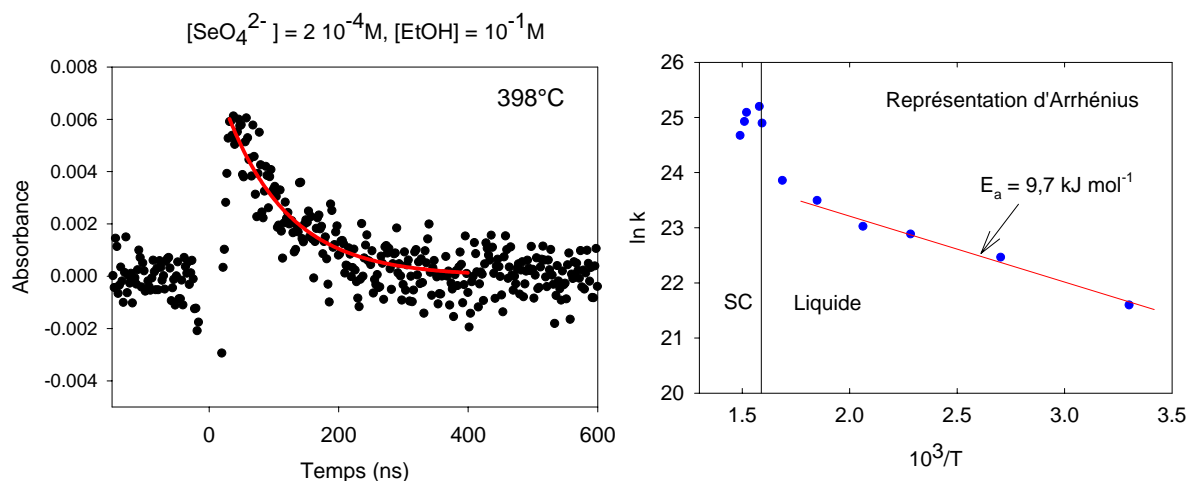
Les résultats que nous allons développer ont été obtenus avec un montage de radiolyse pulsé incluant la circulation de l'échantillon dans une cellule optique supportant des températures jusqu'à 500°C et des pressions jusqu'à 100 MPa [4].

1- La réaction de l'anion sélénate  $SeO_4^{2-}$  avec l'électron hydraté et/ou son précurseur est connue pour distinguer, à forte concentration en  $SeO_4^{2-}$  l'électron hydraté de son précurseur (appelé aussi « électron pré-hydraté » ou « électron sec »). Les constantes de vitesse sont connues mais uniquement à température ambiante.

Le but est donc de faire varier la température sur un domaine allant de l'ambiante à 400°C et ensuite recommencer l'expérience pour des concentrations croissantes de capteur sélénate. On peut alors définir en fonction de la température le paramètre C37, concentration pour laquelle il reste 37% de la concentration d'électron (sec ou hydraté) non capté.

La figure 1 représente la cinétique de formation et de disparition de l'électron hydraté à 632,8 nm (longueur d'onde d'un laser HeNe) et à 398 °C, 25 MPa c'est-à-dire en condition supercritique. Le niveau d'absorbance maximale est faible 0.006 : il résulte de la capture partielle par  $SeO_4^{2-}$  ici en faible concentration, du déplacement spectral dû à la température élevée (faible  $\epsilon$ ) et de la valeur du rendement de formation de l'électron hydraté qui reste encore discutée [3]. La cinétique de disparition semble suivre une loi du pseudo-premier ordre avec une constante cinétique de  $7.2 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ . En fonction de la température, la représentation d'Arrhénius permet de déduire une énergie d'activation de 9,7 kJ/mol dans le domaine qui suit la loi d'Arrhénius, jusqu'au domaine sous-critique et critique. Le comportement de la réaction en condition supercritique semble erratique. Une étude

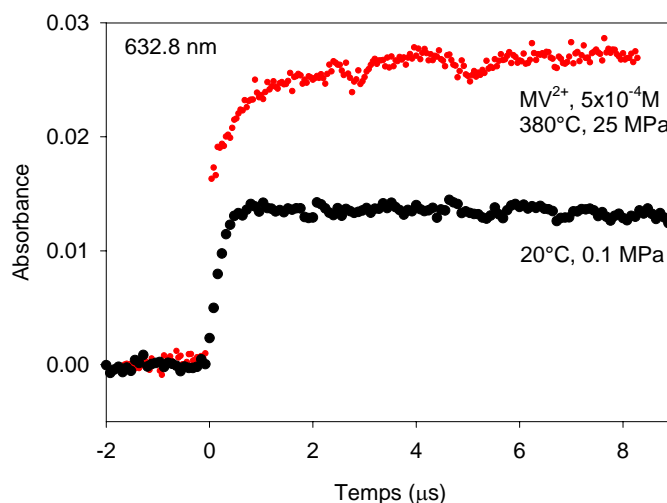
systématique en fonction de la pression sera donc nécessaire pour mieux appréhender le mécanisme réactionnel.



**Fig. 1** : Cinétique de formation et de disparition de l'électron hydraté à  $398^\circ\text{C}$ , 25 MPa. Les constantes de vitesse en fonction de la température sont rassemblées sur le graphe d'Arrhénius.  $[\text{SeO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Si nous augmentons la concentration en  $\text{SeO}_4^{2-}$ , la vitesse de disparition de l'électron hydraté augmente sensiblement de sorte que la résolution nanoseconde obtenue avec l'accélérateur ALIENOR n'est plus suffisante. Par contre la formation de  $\text{SeO}_3^-$  peut être suivie à 405 nm (diode laser) et donnera directement le rendement de capture des électrons. Les résultats sont en cours d'acquisition.

2- La réaction de capture de l'électron hydraté avec le méthylviologène ( $\text{MV}^{2+}$ ) a été suivie en fonction de la température. La figure 2 montre la cinétique de formation du radical cation  $\text{MV}^{\circ+}$  obtenue à  $20^\circ\text{C}$  et à  $380^\circ\text{C}$ . Nous avons par ailleurs vérifié que le spectre d'absorption du  $\text{MV}^{\circ+}$  est identique de l'ambiante aux conditions supercritiques. La différence de niveau d'absorption est donc bien liée à l'augmentation de la concentration en électron hydraté ou en radical  $\text{H}^\circ$ . Il semble qu'à forte température une formation secondaire et « lente » sur quelques  $\mu\text{s}$  de l'électron hydraté se produise.



**Fig. 2** : Cinétique de formation du radical cation  $\text{MV}^{\circ+}$ .

Nous interprétons ce comportement à haute température par la réaction d'équilibre  $\text{OH}^- + \text{H}^\circ \leftrightarrow e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}$  qui peut être favorablement déplacé vers la droite en condition

supercritique. Cette interprétation demande à être vérifiée notamment en utilisant des molécules sondes différentes et à la lumière de récentes études à la fois expérimentales et théoriques [3-5].

## **Conclusions**

Les résultats résumés dans ce rapport ont été obtenus avec une expérience délicate à mener. Ils demandent à être complétés avec une meilleure résolution temporelle en accédant à l'accélérateur picoseconde ELYSE. Jusque dans le domaine sous critique la capture de l'électron hydraté par le sélénate se fait selon une loi d'Arrhénius classique mais les phénomènes sont plus complexes dans le domaine critique.

## **Références**

- [1] H. Christensen et K. Sehested *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 186. A. J., Elliot, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **1990**, *86*, 1539 ; A. J., Elliot and G. V. Buxton, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2465 ; A.J. Elliot, AECL-11073 report (Oct. **1994**). T. Lundström et al, *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, *64*, 29. K. Takahashi et al. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 358 ; J. Cline et al. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12260-12269 ; T.W. Marin et al. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12270-12279.
- [2] A. Mozumder, *Fundamentals of radiation chemistry*, Academic Press, **1999**. K.Y. Lam et J.W. Hunt *Radiat. Phys. Chem.* **1975**, *7*, 317 ; Y. Gauduel et al *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, *7*, 1528 ; S.M. Pimblott, J.A. Laverne,\* *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2967 ; B. Pastina et al. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5841 ; T.W. Kee et al. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8434 ; S. Pommeret et al. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11400.
- [3] E. J. Hart et al. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2798 ; F.-Y. Jou et G. R. Freeman *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2383 ; K. Takahashi et al. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 3345 ; G. Wu et al. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 531.
- [4] Baldacchino et al., Review of Scientific Instrument, en préparation ; Baldacchino et al, in « Réseau Hautes Pressions » – Messigny, Fluides supercritiques, in press, **2005**.
- [5] Renault et al., en préparation.