

Mise en perspective didactique d'un dossier de recherche : Modélisation de la Chimie des Actinides : Structure, liaison et thermodynamique



Sophie Kervazo
Soutenance à Lille le 26 Octobre 2018



Plan

- I Parcours, enseignements et diffusion scientifique
- II Contexte et problématique de la thèse
- III Mise en perspective didactique



Parcours

- 2009-2010 : 1^{ère} année Cycle Préparatoire Polytechnique (Nancy)
- 2010-2013 : Licence de Physique-Chimie (Angers)
- 2013-2015 : Master de Chimie Moléculaire (Rennes)
- 2015-2018 : Doctorat Modélisation de la Chimie des Actinides : Structure, liaison et thermodynamique (Lille – Hamilton)
- 2018-2019 : ATER (Lille)
- 2019-2021 : Préparation à l'agrégation

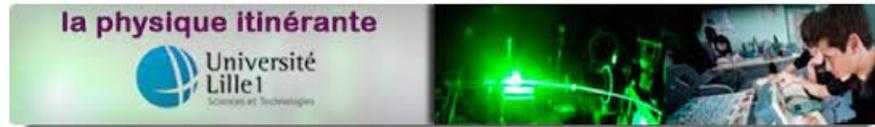


Enseignement

- 10 ans Cours particuliers : Physique-Chimie Math
- 2016-2017 et 2017-2018 : TP : Mécanique des fluides et Optique L1 SVTE et Phénomènes Vibratoires L2 Physique-Chimie
- 2018-2019 : ATER : TD et TP de physique du premier semestre L1 SESI
- 2020-2021 : Tutorat IUT de Chimie
- Mai-juin 2021 : contrat régional, conception du sujet d'examen pour le module « Bonnes Pratiques Scientifiques : Les BASES »

Diffusion Scientifique

- 2017 Science en livres : le biomimétisme
- 2018 Ma thèse en 180 secondes
- 2019 Physique Itinérante

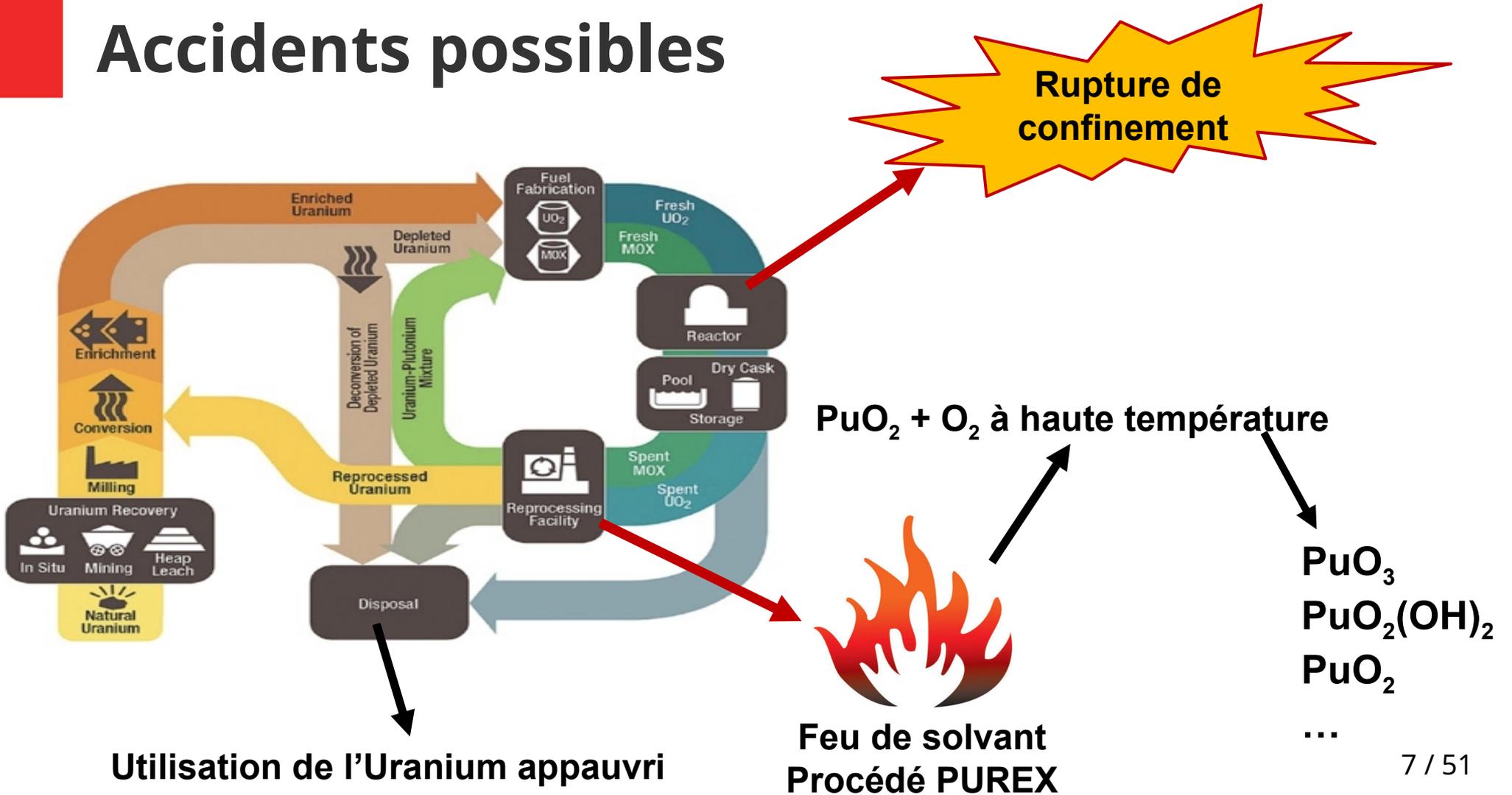




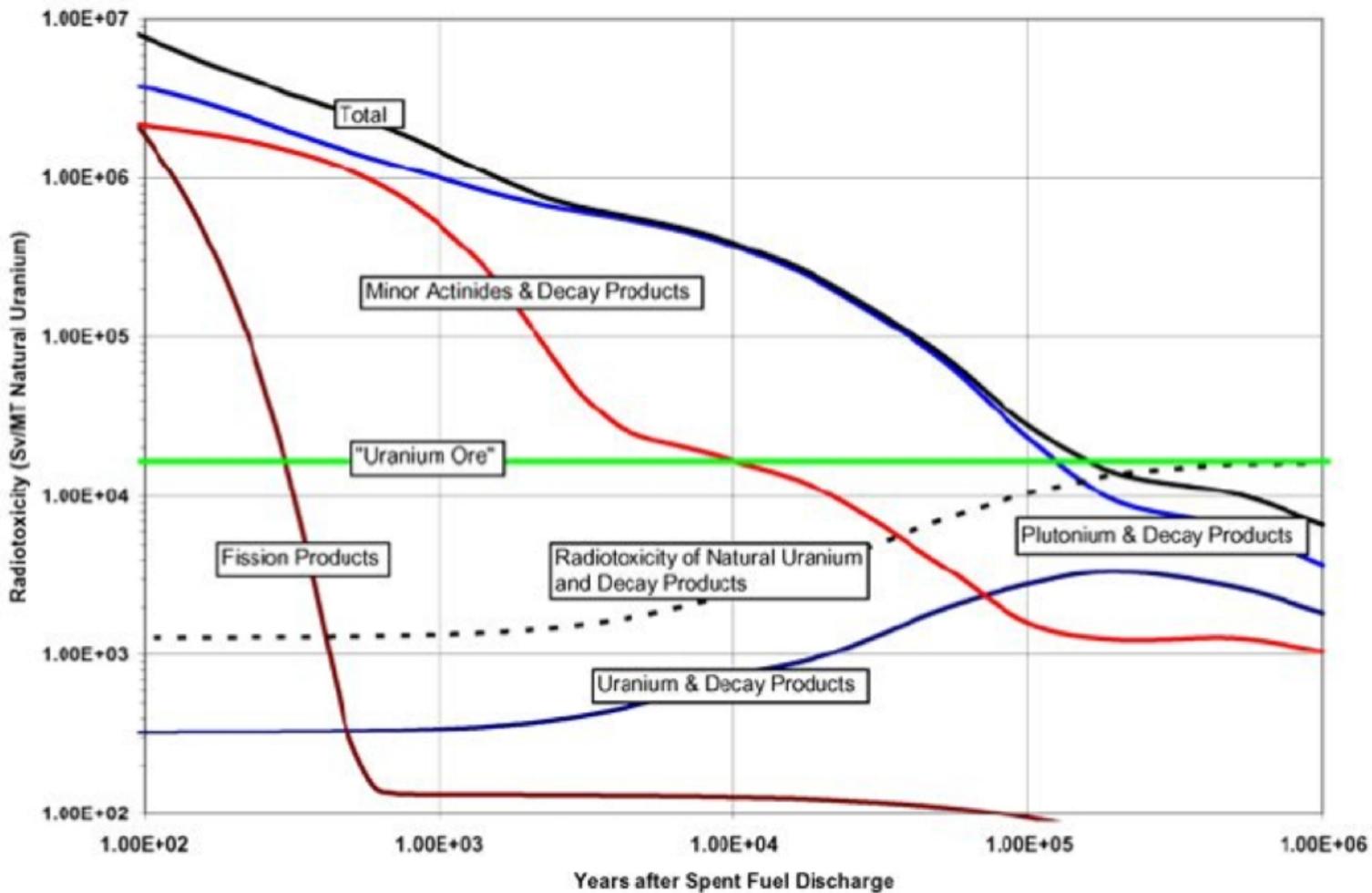
Contexte et problématique

Modélisation de la Chimie des Actinides : Structure, liaison et thermodynamique

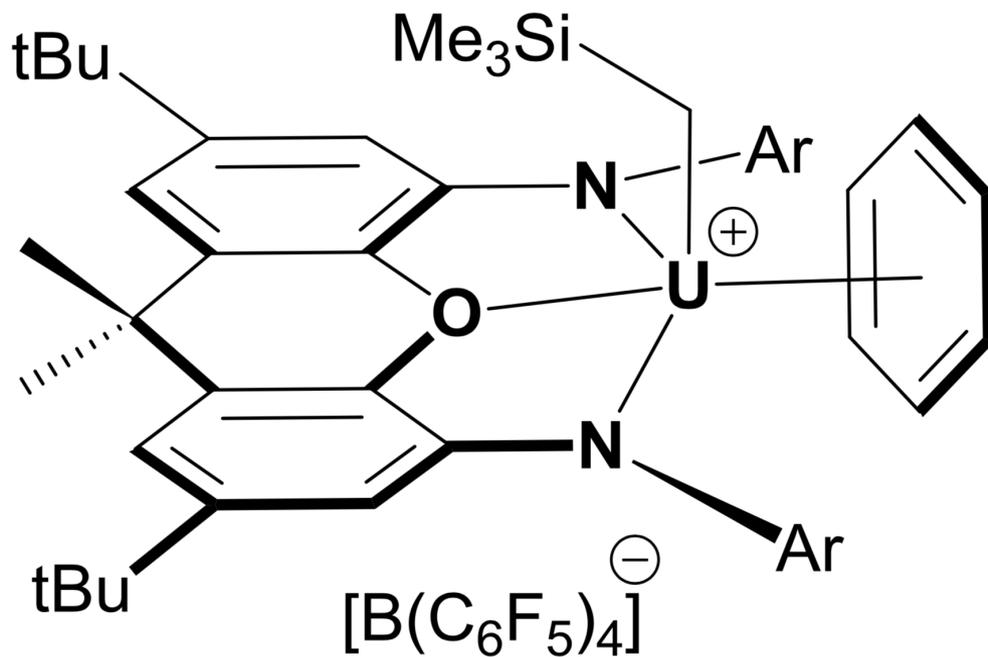
Accidents possibles



Radiotoxicité



Catalyseur à l'Uranium



Problématique

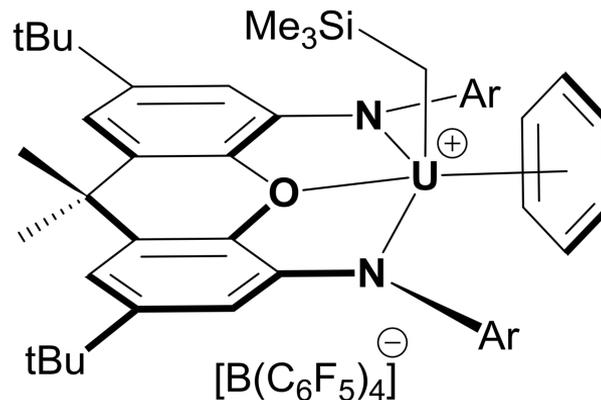
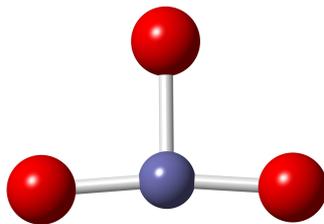
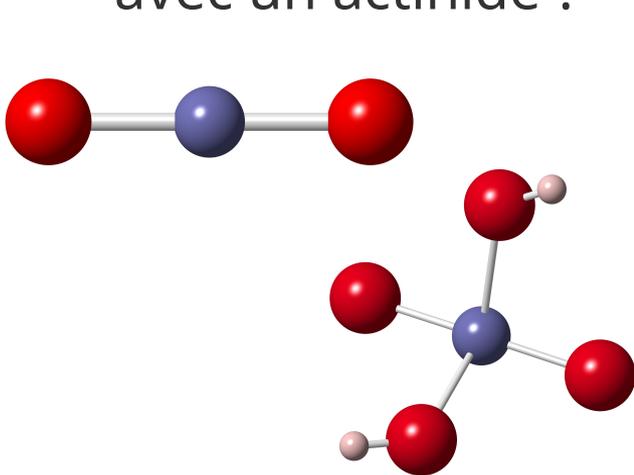
- Les actinides sont difficiles à manipuler

- Temps de vie

- Toxicité (chimio et radio)

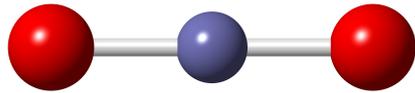
- Avons nous les moyens de simuler correctement les systèmes avec un actinide ?

(227) 499.0 1.10 Ac Actinium [Rn] 5f ⁷ 7s ²	89	232.0380 587.0 1.30 Th Thorium [Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	90	231.0358 568.0 1.50 Pa Protactinium [Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	91	238.0289 597.6 1.38 U Uranium [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	92	(237) 604.5 1.36 Np Neptunium [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	93	(244) 684.7 1.28 Pu Plutonium [Rn] 5f ⁶ 7s ²	94	(243) 578.0 1.30 Am Americium [Rn] 5f ⁷	95	(247) 581.0 1.30 Cm Curium [Rn] 5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	96	(247) 601.0 1.30 Bk Berkelium [Rn] 5f ⁹ 7s ²	97	(251) 608.0 1.30 Cf Californium [Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	98	(252) 619.0 1.30 Es Einsteinium [Rn] 5f ¹¹ 6d ¹	99	(257) 627.0 1.30 Fm Fermium [Rn] 5f ¹² 7s ²	100	(258) 635.0 1.30 Md Mendelevium [Rn] 5f ¹³ 7s ²	101	(259) 642.0 1.30 No Nobelium [Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	102
---	----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	----	---	----	---	----	---	-----	---	-----	--	-----

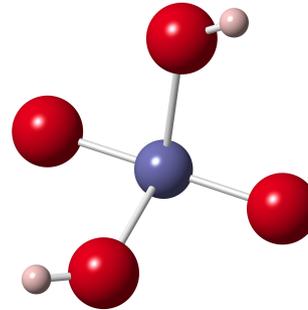


Les oxydes de plutonium

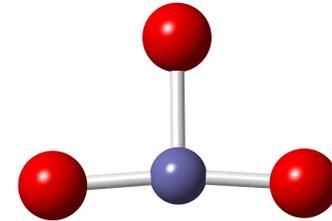
- Configuration électronique
- Enthalpie de formation
- Minimiser les erreurs



PuO₂



PuO₂(OH)₂



PuO₃

Catalyseurs

- Comment modéliser la liaison entre le centre métallique et benzène ?
- Comment se forme-t-elle ?

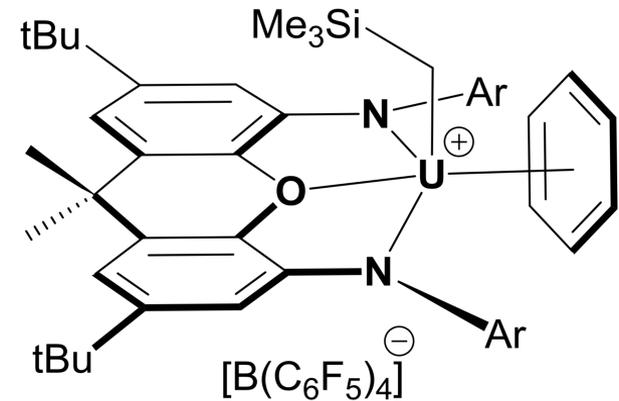


Avec :

An = Th, U

XA_2 = 4,5-bis(2,6-diisopropylanilido)-
2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthène

$[B(C_6F_5)_4]^-$ (contre ion)



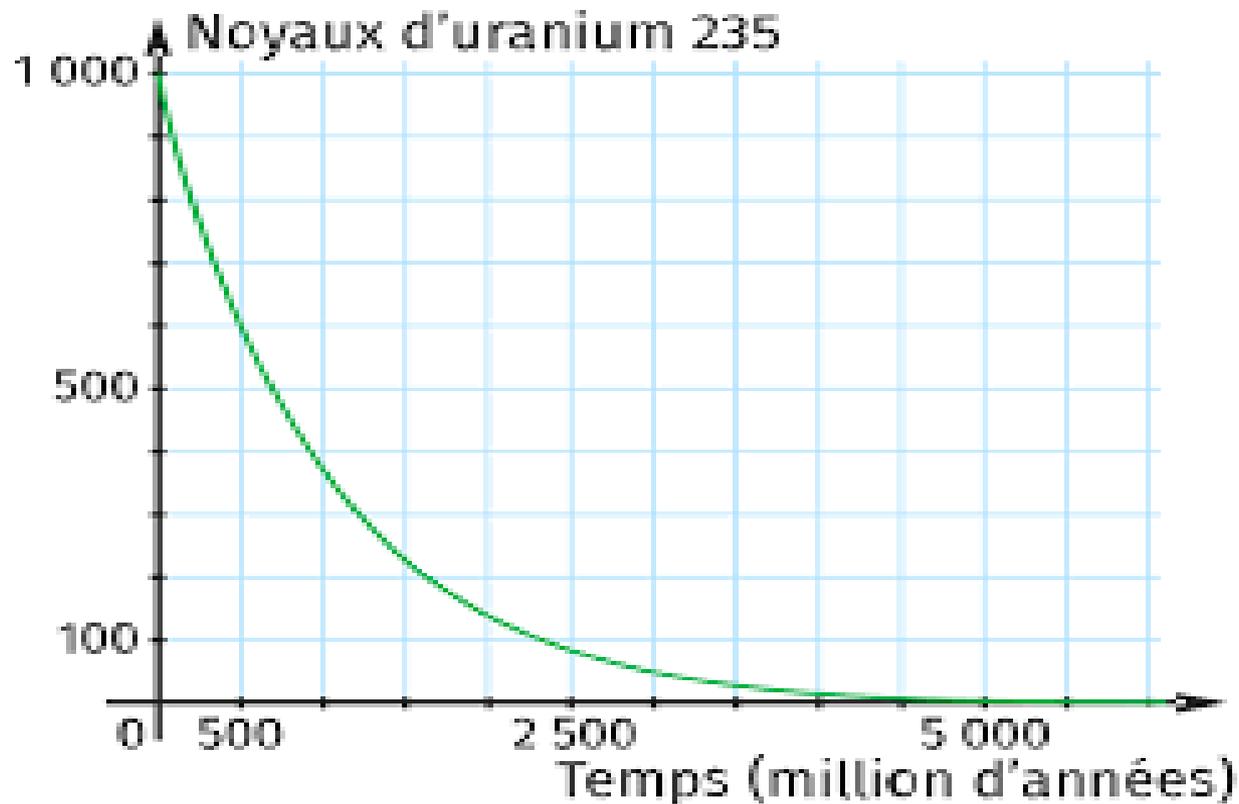


Mise en perspective didactique

- 1 Cinétique
- 2 Organométallique
- 3 Thermochimie
- 4 Incertitudes

1. Cinétique

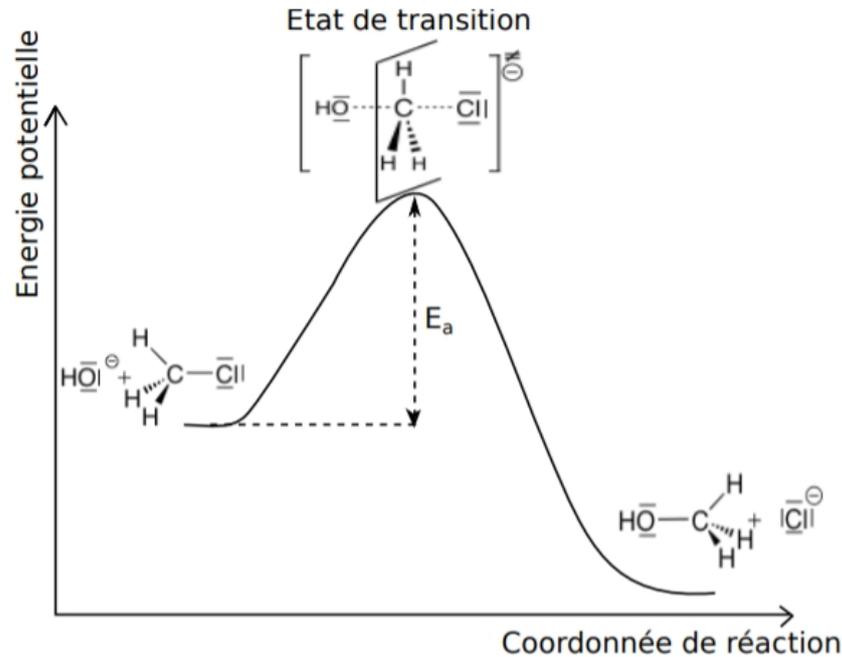
Evolution du nombre de noyaux radioactifs d'uranium 235



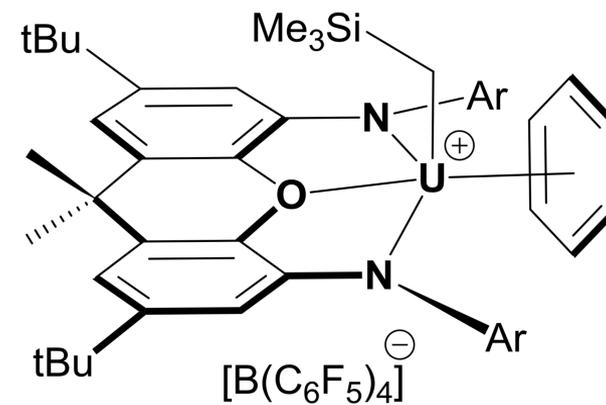
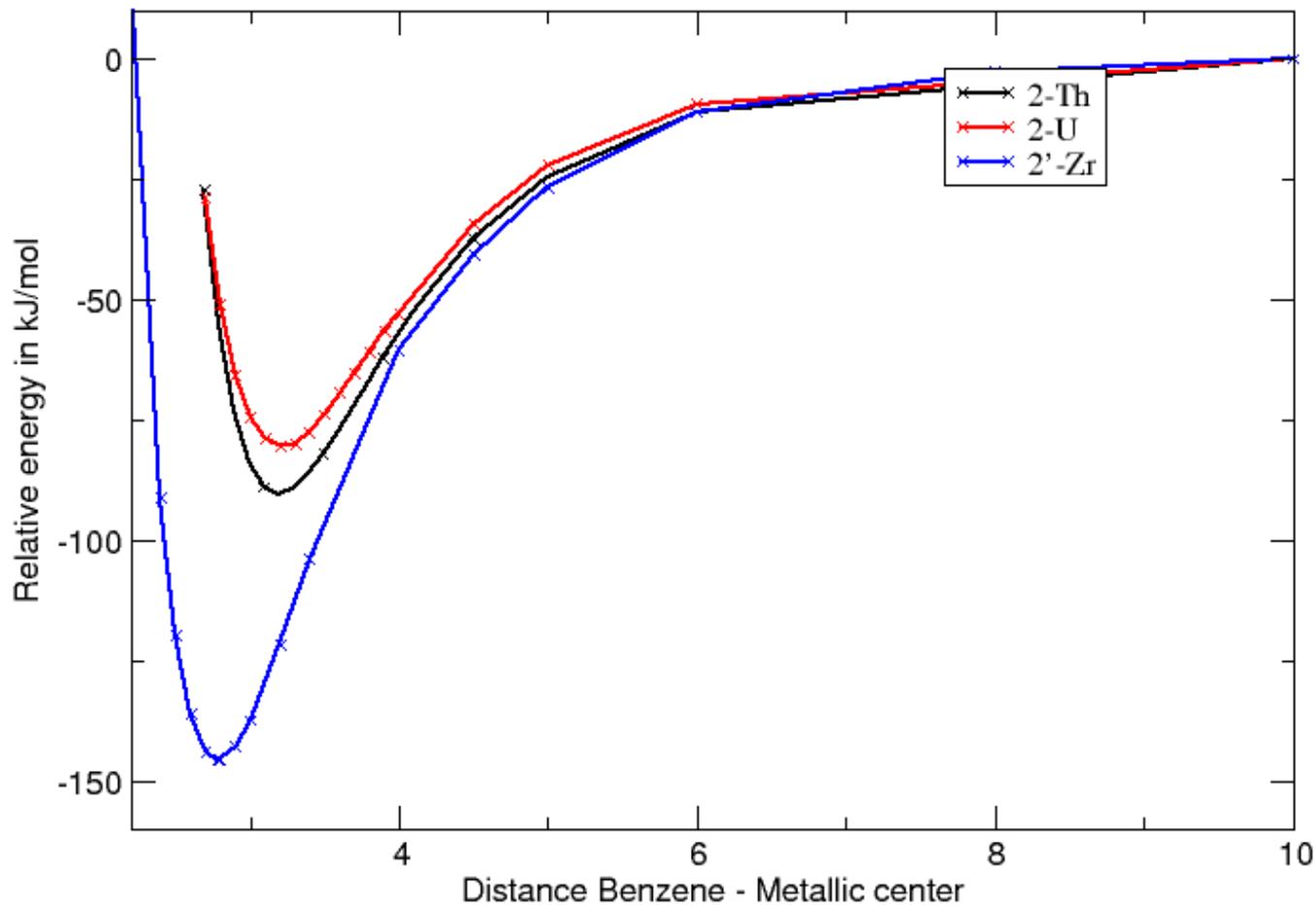
1. Cinétique - Profils réactionnels

Substitution Nucléophile

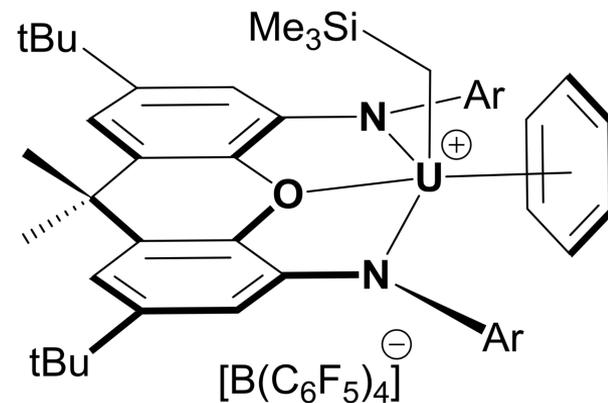
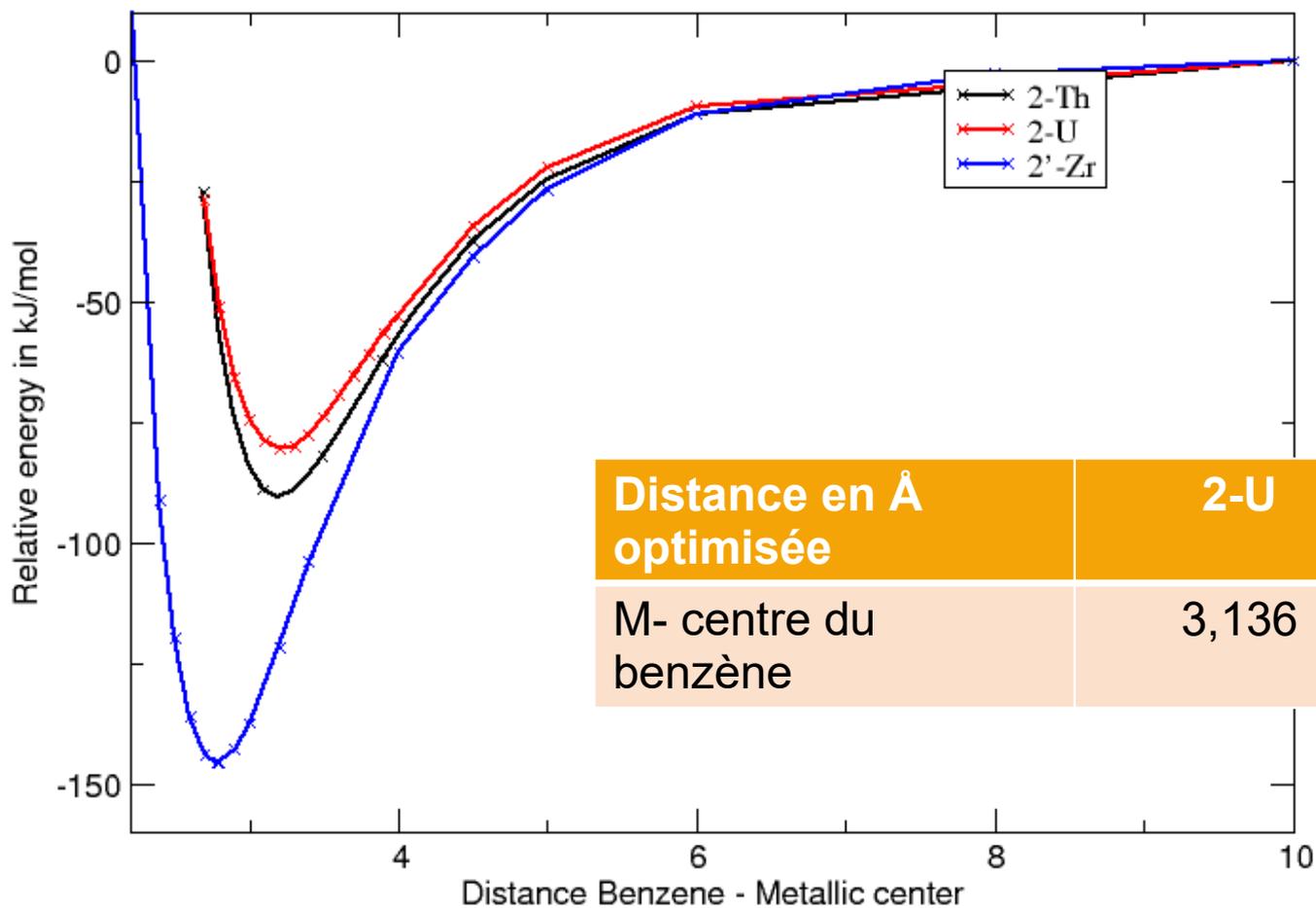
DOCUMENT : PROFIL REACTIONNEL D'UNE S_N2



1. Cinétique - Coordonnées de réaction



1. Cinétique - Coordonnées de réaction





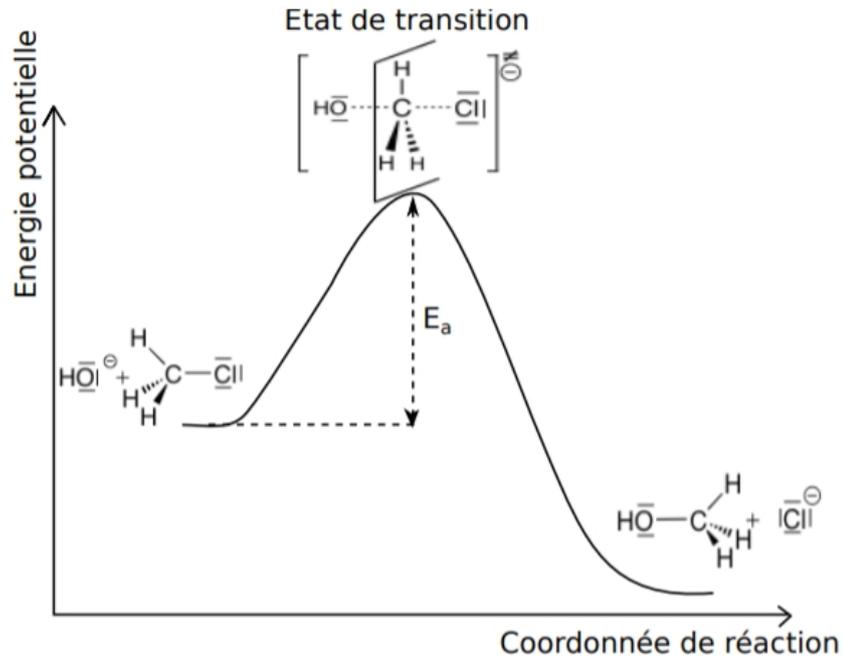
1. Cinétique - État de transition

- Rappel : un état de transition n'est pas isolable mais caractérisable théoriquement.
- Caractérisation en modélisation
 - Présence d'une fréquence imaginaire dans le résultat d'optimisation

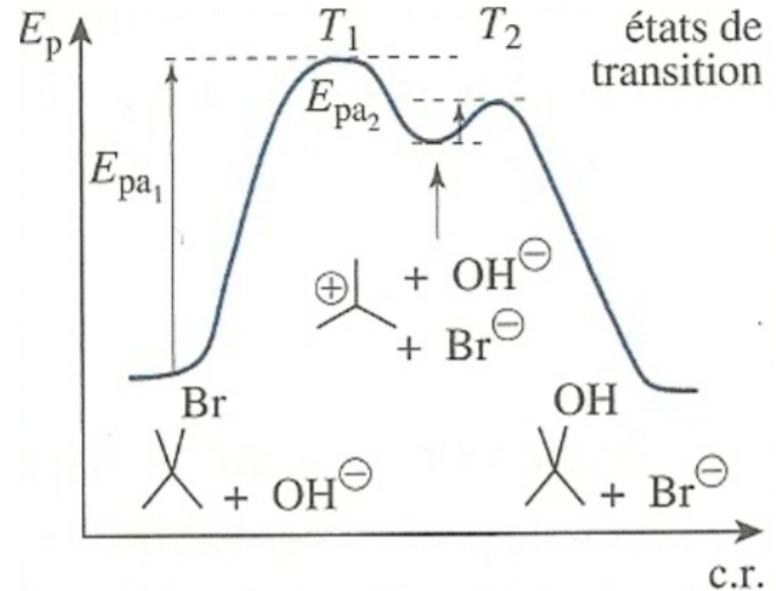
1. Cinétique - Profils réactionnels

Substitution Nucléophile

DOCUMENT 5 : PROFIL REACTIONNEL D'UNE S_N2



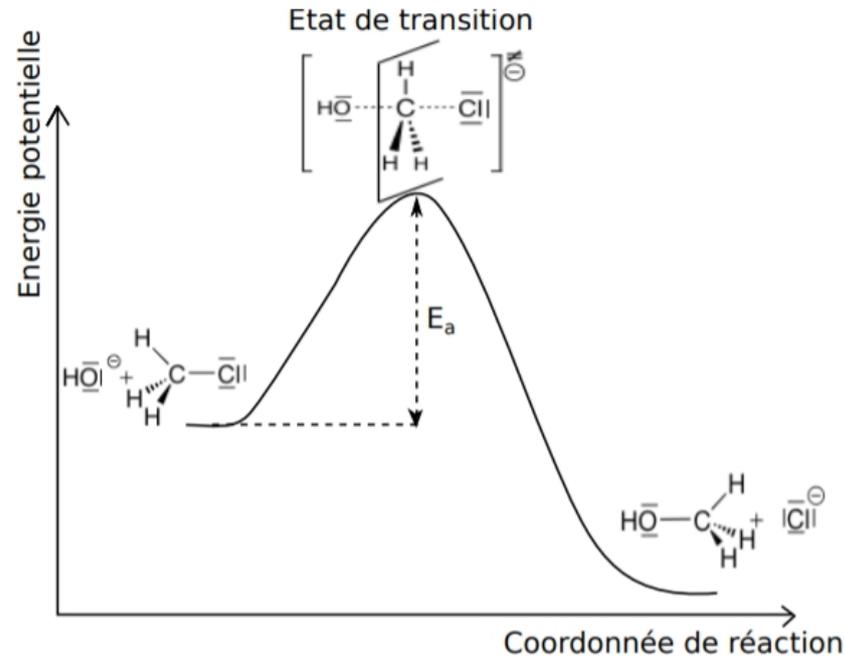
DOCUMENT 6 : PROFIL REACTIONNEL D'UNE S_N1



1. Cinétique - Profils réactionnels

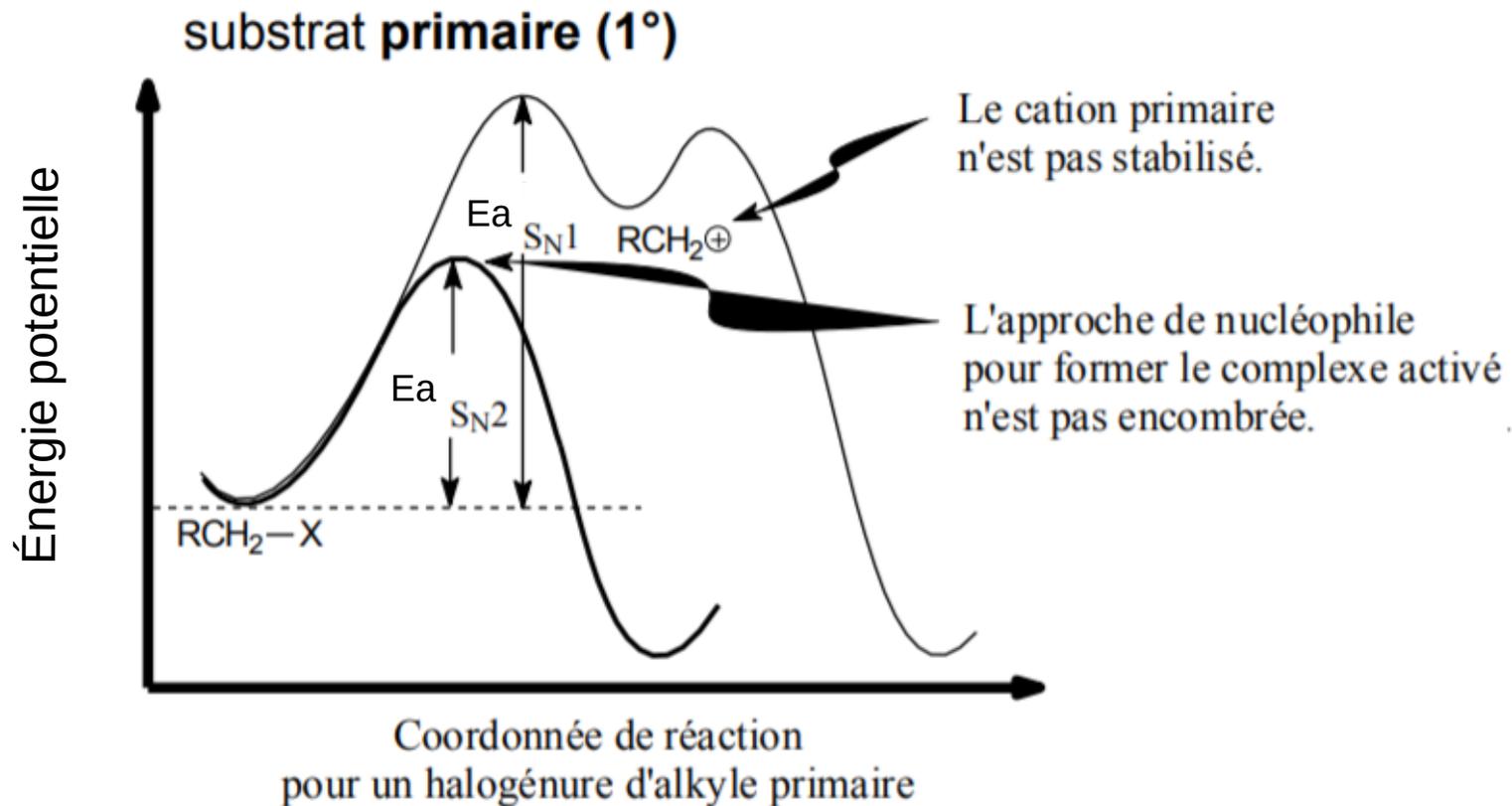
Substitution Nucléophile

DOCUMENT 5 : PROFIL REACTIONNEL D'UNE S_N2

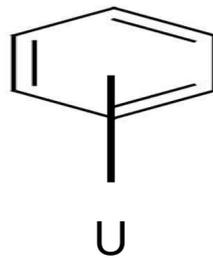
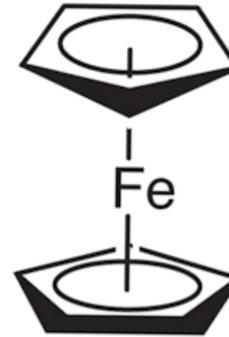
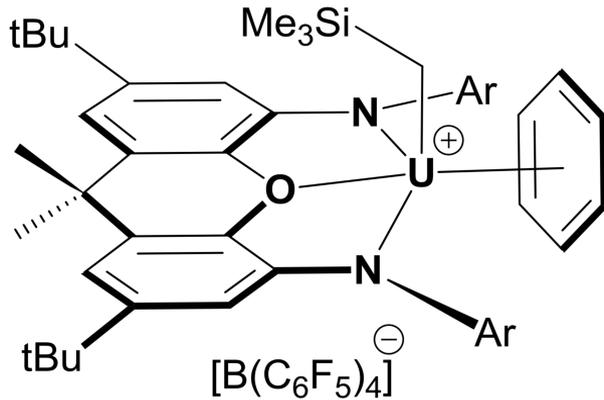


1. Cinétique - Profils réactionnels

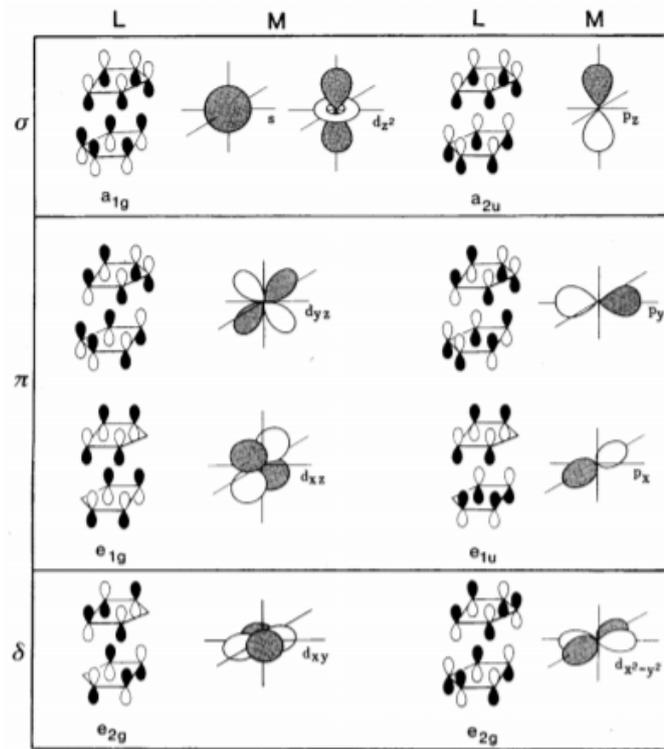
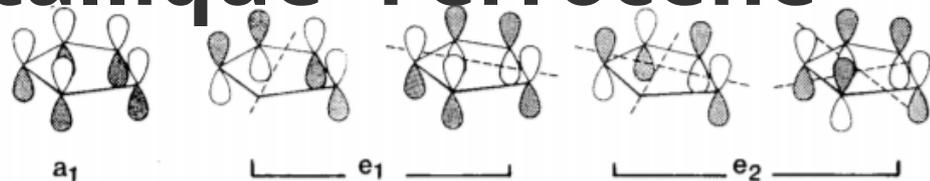
Substitution Nucléophile



2. Organométallique - Étude de la liaison



2. Organométallique -Ferrocène



Interaction orbitales

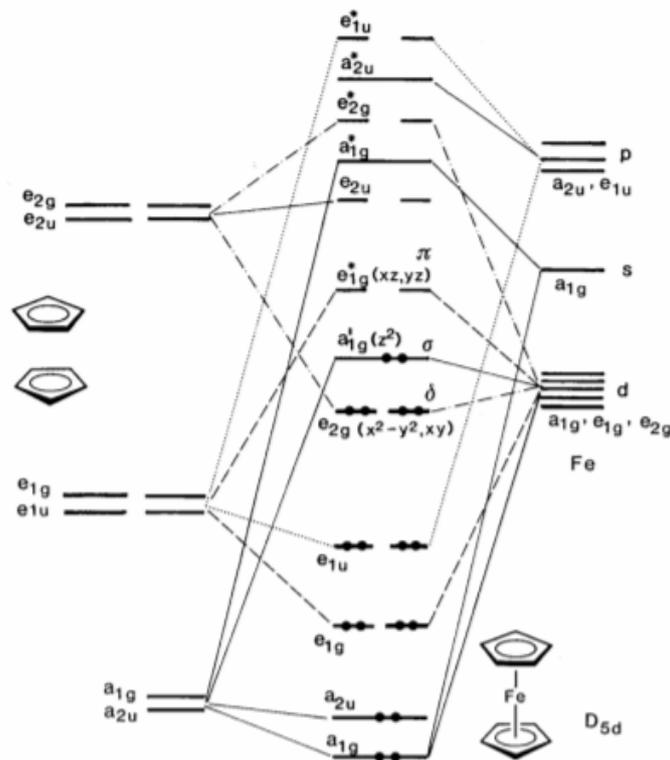
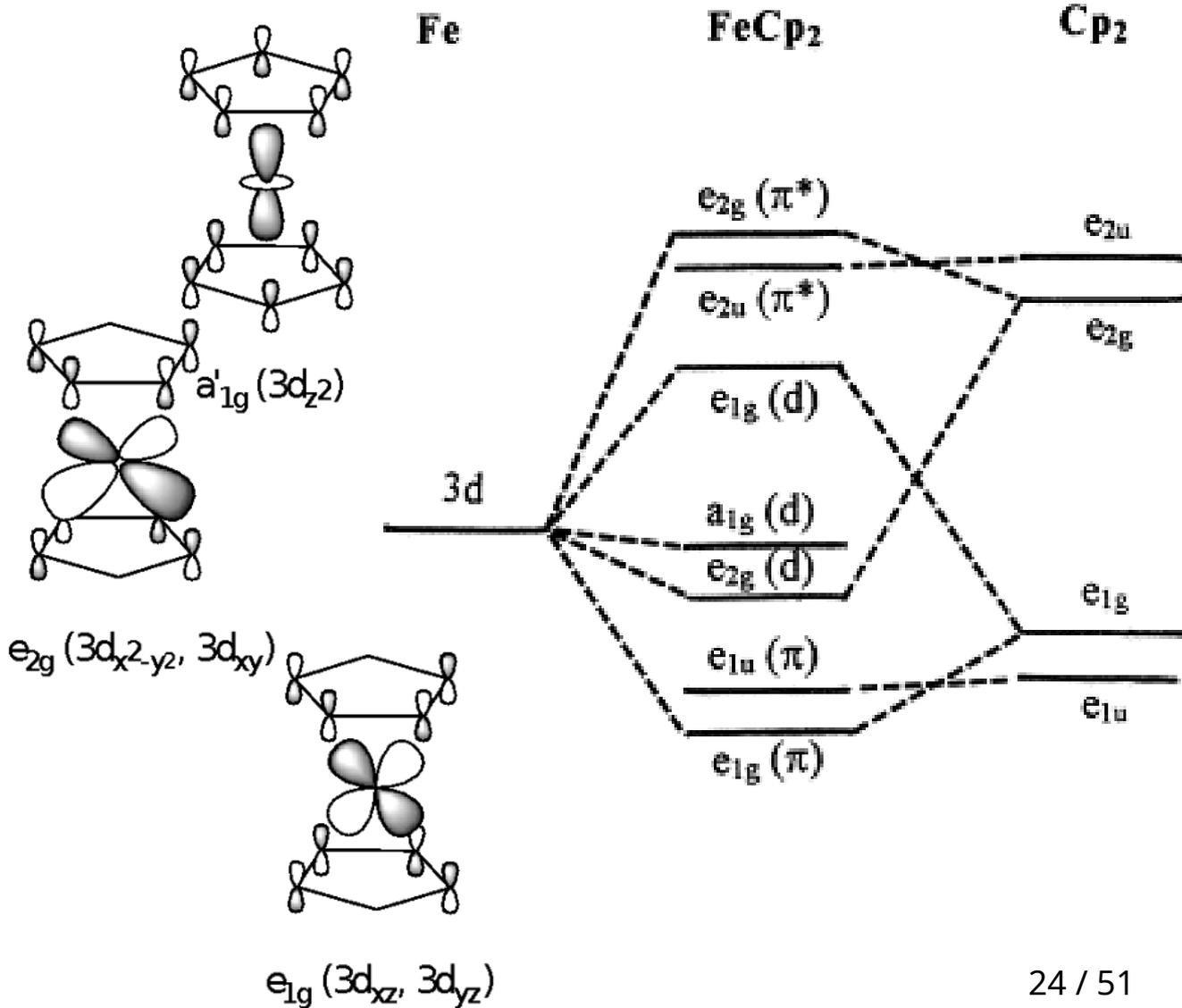
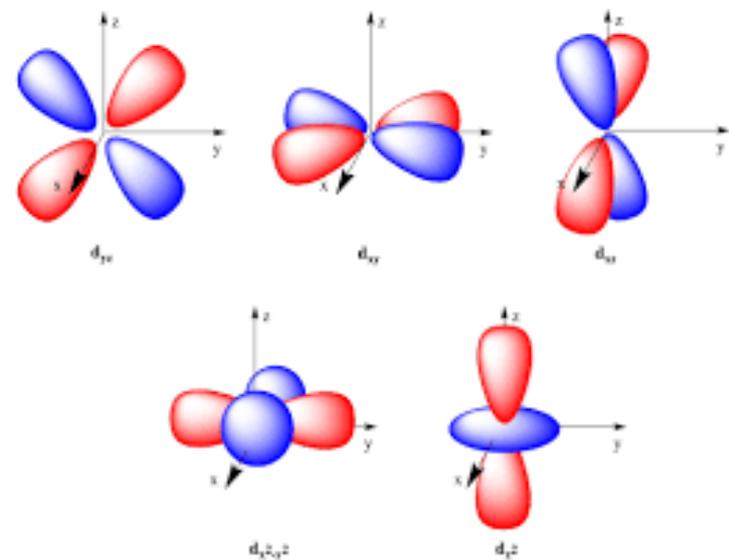
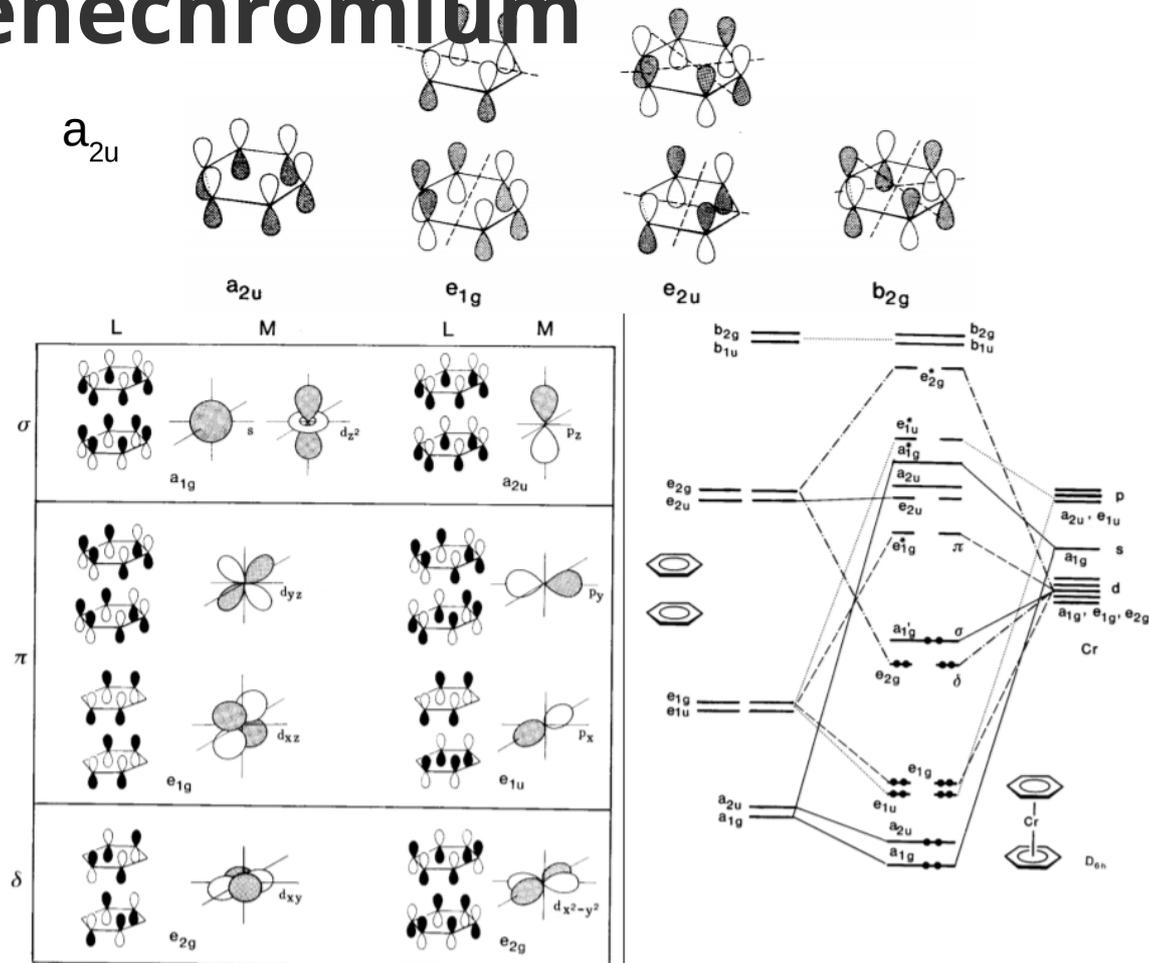


Diagramme d'orbitales moléculaires



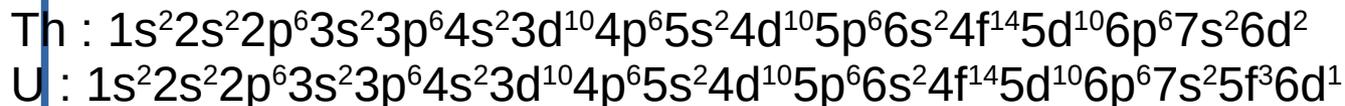
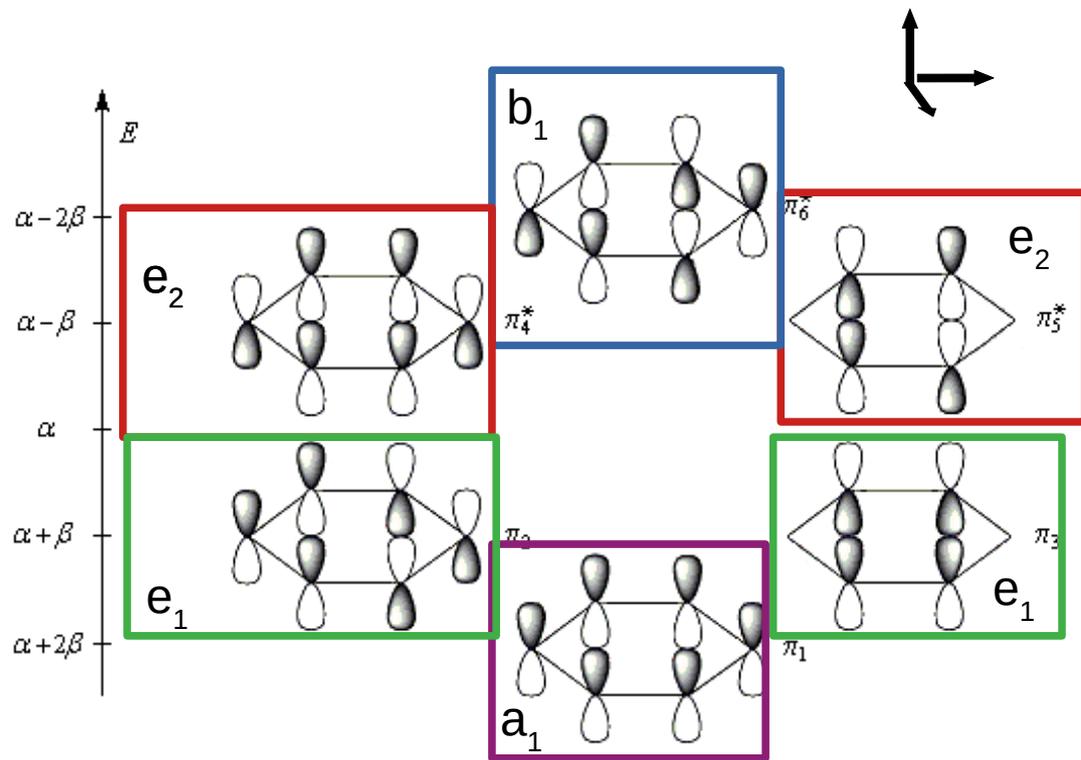
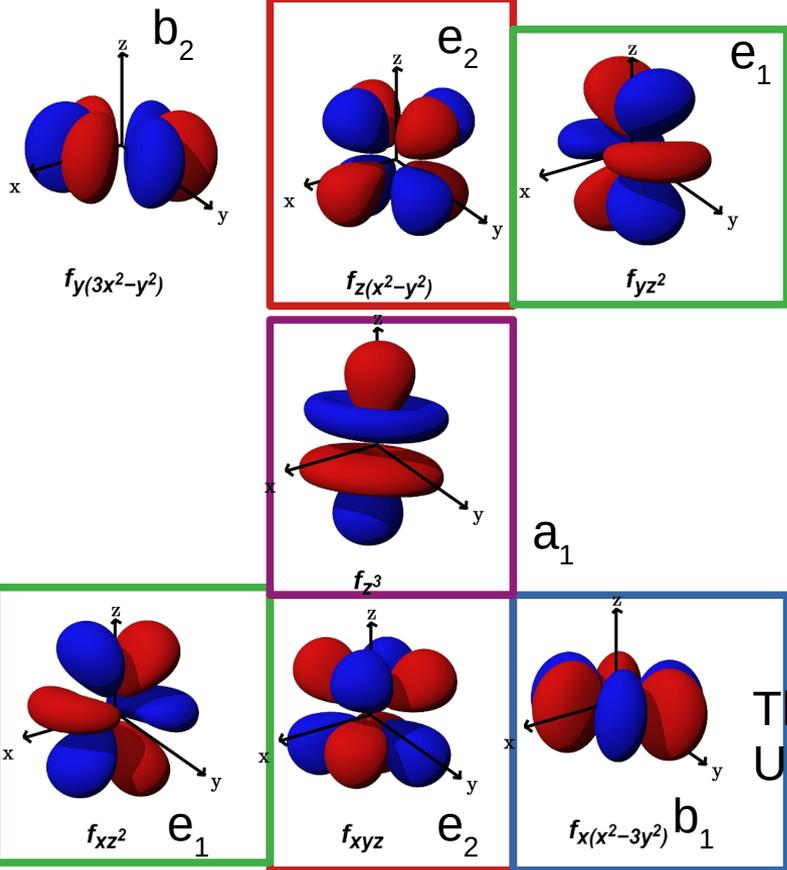
2. Organométallique - Dibenzenechromium



Interactions orbitales

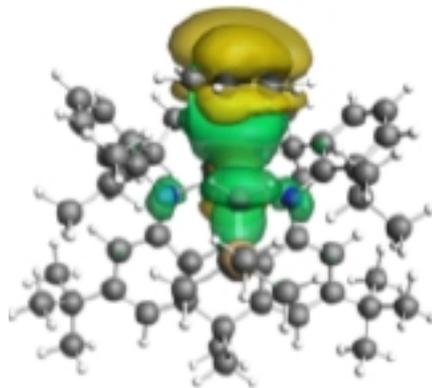
Diagramme d'orbitales moléculaires

2. Organométallique - Uranium et benzene



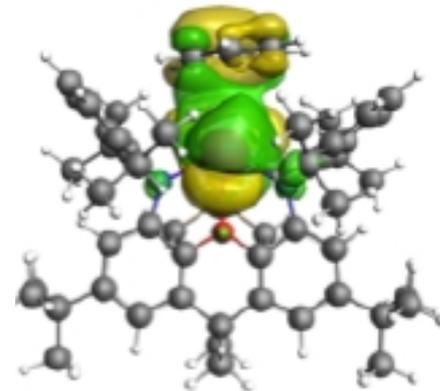
Densités de déformation du complexe de Th

II donation
 $2p_y$ (benzène) \rightarrow 5f (Th)



Densités de déformation du complexe de U

σ donation
 $2p_y$ (benzène) + 5f pleines (5U)
 \rightarrow 5f vides(U)



Th : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 6d^2$

U : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$

3. Thermochimie - Calcul d'enthalpie de formation

	PuO ₂	PuO ₃	PuO ₂ (OH) ₂
R ₁	$\text{Pu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2$	$\text{Pu} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_3$	$\text{Pu} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2$
R ₂	$\text{Pu} + 2 \text{O} \rightarrow \text{PuO}_2$	$\text{Pu} + 3 \text{O} \rightarrow \text{PuO}_3$	$\text{Pu} + 4 \text{O} + 2 \text{H} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2$
R ₃	$\text{Pu} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Pu} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_3 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
R ₄	$\text{Pu} + 2 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_2 + 2 \text{H}$	$\text{Pu} + 3 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_3 + 3 \text{H}$	$\text{Pu} + 4 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}$
R ₅	$\text{Pu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 2 \text{H}_2$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_3 + 3 \text{H}_2$	$\text{Pu} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$
R ₆	$\text{Pu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 4 \text{H}$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_3 + 6 \text{H}$	$\text{Pu} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 6 \text{H}$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i \Delta_f H^\circ_i$$

3. Thermochimie - Calcul d'enthalpie de formation

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \sum_i v_i (E_i + ZPE_i + \Delta H_{corr,i,298K})$$

Donnée par le calcul :
différence d'énergie entre l'état
référence (GP avec atome et
électrons à l'infini) et la
géométrie donnée

Énergie du point zéro :
différence d'énergie entre l'état
le plus bas donné par la
mécanique quantique et celui
obtenu par la mécanique
classique

Correction enthalpie donnée
par une distribution de
Boltzman.

3. Thermochimie - Calcul d'enthalpie de formation

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \sum_i v_i (E_i + ZPE_i + \Delta H_{corr,i,298K})$$

R1 : Pu+ O2 → PuO2	O2	Pu	PuO2
ZPE (kJ.mol ⁻¹)	9,72	0,00	11,50
$\Delta H_{corr,298K}$ (kJ.mol ⁻¹)	9,28	6,20	12,35
SOC (kJ.mol ⁻¹)	0,00	-126,46	-89,02
$\Delta_f H^\circ_{Litt,298K}$ (kJ.mol ⁻¹)	0,00	349	0
E_i (UCCSD(T))	-150,30	-29539,80	-29690,40

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = -796,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{PuO}_2) = \Delta_r H^\circ_{298K} + \Delta_f H^\circ_{298K}(\text{Pu}) + \Delta_f H^\circ_{298K}(\text{O}_2)$$

$$\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{PuO}_2) = -447,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Rappel données expérimentales : entre $-410 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-440 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$



Incertitudes de type A

- Lorsque plusieurs mesures sont effectués dans les mêmes conditions. On calcule l'erreur grâce à un traitement statistique.

Incertitudes de type A

- Lorsque plusieurs mesures sont effectués dans les mêmes conditions. On calcule l'erreur grâce à un traitement statistique.
- Dans notre cas le traitement statistique sera le calcul de l'écart-type.

La moyenne :
$$= \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \bar{x}$$

Variance :
$$= \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \sigma^2$$

Ecart type :
$$= \sqrt{\sigma^2} = \sigma$$

Incertitudes de type A

CASPT2 + SO	PuO ₂	PuO ₃	PuO ₂ (OH) ₂
R ₁	-351,7	-863,0	-970,5
R ₂	-367,0	-1633,6	-990,7
R ₃	-364,1	-677,8	-967,4
R ₄	-337,8	-362,3	-1015,0
R ₅	-392,1	-198,3	-1051,5
R ₆	-412,6	-605,9	-1082,6

	PuO ₂	PuO ₃	PuO ₂ (OH) ₂
R ₁	$\text{Pu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2$	$\text{Pu} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_3$	$\text{Pu} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2$
R ₂	$\text{Pu} + 2 \text{O} \rightarrow \text{PuO}_2$	$\text{Pu} + 3 \text{O} \rightarrow \text{PuO}_3$	$\text{Pu} + 4 \text{O} + 2 \text{H} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2$
R ₃	$\text{Pu} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Pu} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_3 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
R ₄	$\text{Pu} + 2 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_2 + 2 \text{H}$	$\text{Pu} + 3 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_3 + 3 \text{H}$	$\text{Pu} + 4 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}$
R ₅	$\text{Pu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 2 \text{H}_2$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_3 + 3 \text{H}_2$	$\text{Pu} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$
R ₆	$\text{Pu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 4 \text{H}$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_3 + 6 \text{H}$	$\text{Pu} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 6 \text{H}$

Incertitudes de type A

La moyenne :
$$= \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \bar{x}$$

Variance :
$$= \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \sigma^2$$

Ecart type :
$$= \sqrt{\sigma^2} = \sigma$$

CASPT2 + SO (kJ.mol ⁻¹)	PuO ₂	PuO ₃	PuO ₂ (OH) ₂
Moyenne	-377,8	-553,2	-1012,9
Ecart-type	20,0	30,2	42,2

Incertitudes de types B

- Incertitude sur 1 réaction
- Dû aux incertitudes de calcul

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \sum_i \nu_i (E_i + ZPE_i + \Delta H_{corr,i,298K})$$

$$\Delta(\Delta_r H^\circ_{298K}) = \sum_i \Delta E_i + \Delta ZPE_i + \Delta H_{corr,i}$$

Réaction : $\text{Pu} + \text{O}_2 = \text{PuO}_2$

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{PuO}_2) = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} + \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{Pu}) + \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{O}_2)$$

Incertitudes sur une somme :

$$\Delta(\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{PuO}_2)) = \Delta(\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}) + \Delta(\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{Pu})) + \Delta(\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{O}_2))$$

=0

$$\Delta(\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}) = \sum_i \Delta E_i + \Delta ZPE_i + \Delta H_{corr,i}$$

=0

Réaction : $\text{Pu} + \text{O}_2 = \text{PuO}_2$

$$\Delta(\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}) = \cancel{\Delta ZPE_{\text{Pu}}} + \Delta ZPE_{\text{O}_2} + \Delta ZPE_{\text{PuO}_2} + \Delta H_{\text{corr},\text{Pu}} + \Delta H_{\text{corr},\text{O}_2} + \Delta H_{\text{corr},\text{PuO}_2}$$
$$= 0$$

$$\Delta(\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}) = 10^{-2} + 10^{-2} + 10^{-2} + 10^{-2} + 10^{-2}$$

$$\Delta(\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}) = 5 \times 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{PuO}_2) = \Delta(\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}) + \Delta(\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{Pu}))$$

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{PuO}_2) = 5 \times 10^{-2} + 3,0$$
$$= 3,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{PuO}_2) = -351,7 \pm 3,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Incertitudes

- Comprendre les formules et les utiliser correctement
- Simplifier les parties négligeables



Épreuves orales

- Grand oral de terminale et oraux de concours
 - Gérer le stress
 - Gérer le temps
 - Organiser sa présentation et son support visuel



TIPE travaux d'initiative personnelle encadrés

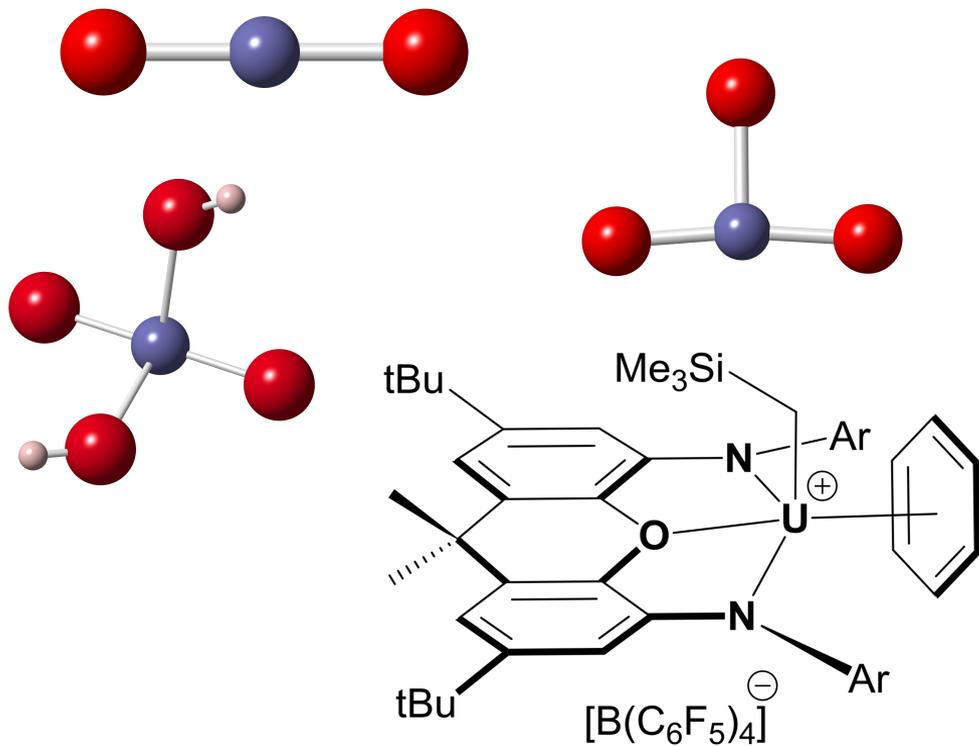
- A l'écrit :
 - Faire des recherches : méthodes de recherche
 - A la frontière de plusieurs domaines : chimie, physique, mathématiques, programmation
- A l'oral



Conclusion

- Pluridisciplinarité : physique et chimie
- Connaissance des difficultés des élèves

Du micro au macro





Mise en perspective didactique

- Comment vos travaux de recherche permettent-ils de nourrir votre réflexion sur l'apport de la modélisation dans l'enseignement de la cinétique chimie ?

Vrai calcul d'incertitude

- On a négligé l'erreur sur la ZPE
- Pour chaque réaction on calcule $\sum_i \Delta(\Delta_f H_i)$
- On calcule la moyenne X pour toutes les réactions des $\sum_i \Delta(\Delta_f H_i)$
- Incertitude est alors : $\sqrt{\sigma^2 + X^2}$



Mise en perspective didactique

-
-
- Comment vos travaux de recherche permettent-ils de nourrir votre réflexion sur l'enseignement de la chimie organométallique ?

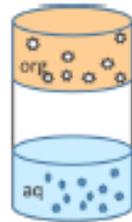
5.5 Groupe C_{6v}

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

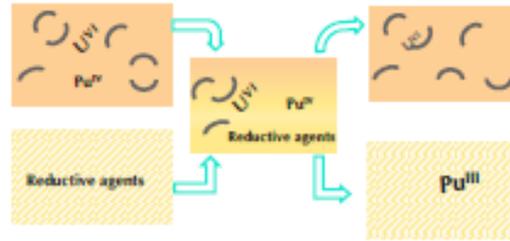
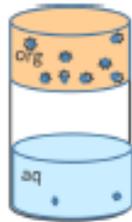
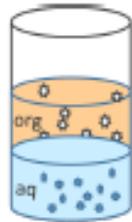
PUREX separation process: liquid-liquid extraction

Organic phase:

Organic solvent,
extractant molecules



U/Pu Co-extraction



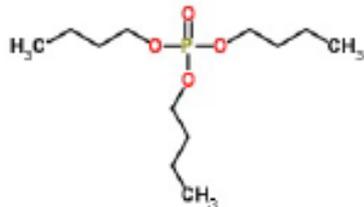
Pu/U Separation

Aqueous phase:

Nitric acid, water, U, Pu,
minor actinides and fission
products

Minor
actinides
FP

PUREX Process ==> TBP



Tributyl phosphate

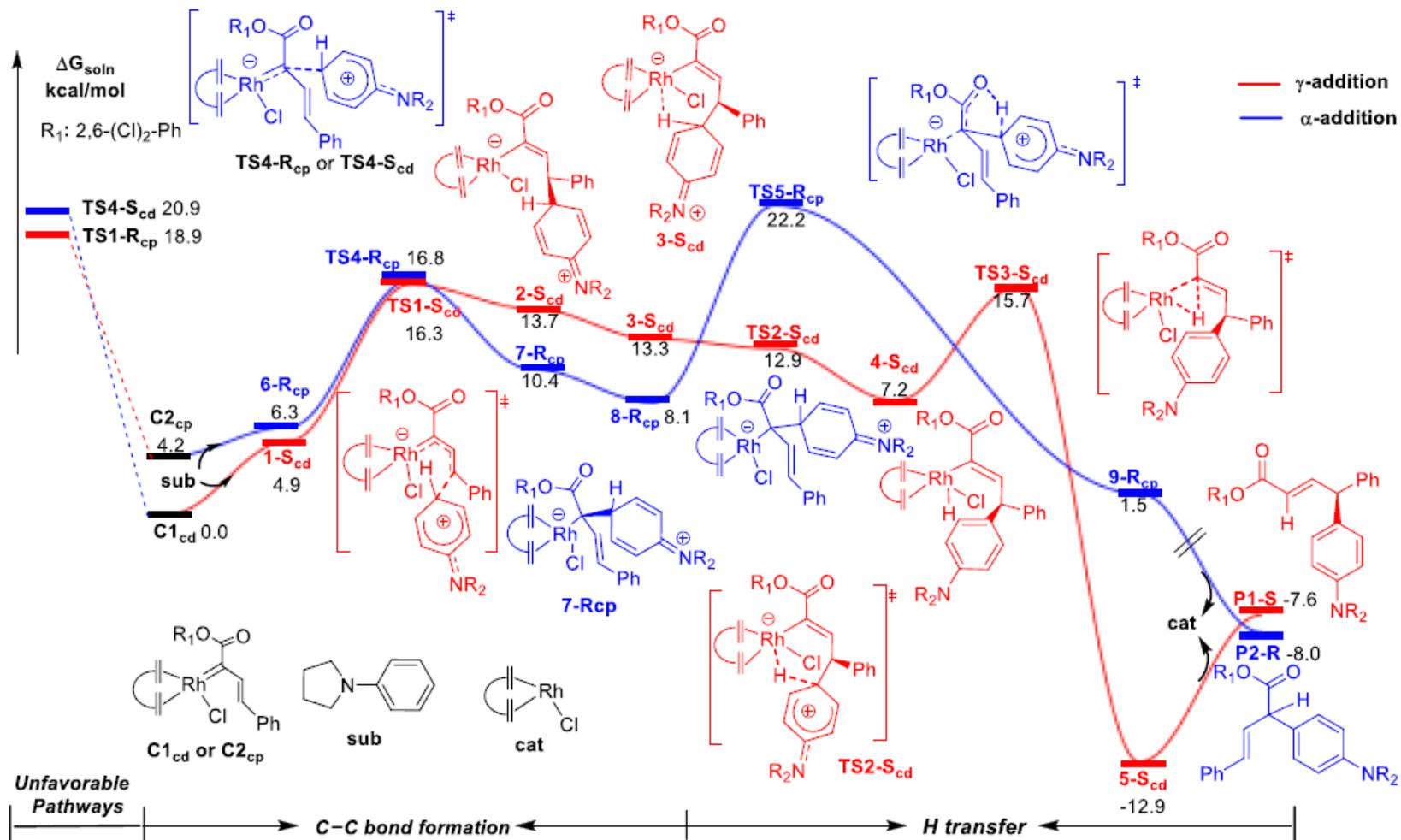
Disadvantages :

- o Problematic degradation products
- o Reductive agent for the U and Pu separation step.

New process

TABLE 3.5: Activities of complexes at and 1 atm in g of polyethylene. (mol of X=Th, U or Zr)⁻¹.h⁻¹.atm⁻¹ and after 30 min of ethylene exposure.

Complex	Activity (20°C)	Activity (70°C) ¹
2-U	0	0
3-U	0	0
4-U	0	0
5-U	12 800	39 200
6-U	11 200	0
2-Th	0	0
3-Th	0	0
5-Th	16 800	57 600
2'-Zr	NA	NA
3'-Zr	273 000	113 000
4'-Zr	52 200	NA



Charges et degré d'oxydation



Charges de Mulliken :

Pu 1.102020
O -0.551010
O -0.551010

ZPE

Correction d'énergie vibrationnelle à zéro K (ZPE)

On sait que l'énergie de vibration d'un mode normal i de fréquence ν_i est :

$$E_{\nu_i} = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$$

où le nombre quantique de vibration ν_i est un entier positif ou nul. Donc, même à zéro Kelvin où $\nu_i = 0$, il existe une énergie de vibration non nulle. Après calcul des fréquences, cette *énergie de zéro* (ZPE, *zero point energy*)

$$\Delta E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i$$

ajoutée à l'énergie potentielle fournit l'énergie interne U à zéro K. En revanche, les énergies de rotation et de translation sont nulles à cette température. Pour une réaction

P. Chaquin (LCT-UPMC) *Pratique de la Chimie Théorique*

chimique, on calcule $\Delta_r U$ par différence des énergies des produits et des réactifs corrigées de l'énergie de zéro.