

Sélection **critique** de données...

...suivant la méthodologie de la banque de données

TDB de l'AEN-OCDE (*enfoncez des portes ouvertes ?*)

Pierre Vitorge¹, Hélène Capdevila²

<http://perso.club-internet.fr/vitorgen/pierre>

CEA DEN ¹Saclay DPC/SECR/LSRM, ²ValRho/DTCD/SPDE/L2ED pierre.vitorge(at)cea.fr

Atelier GDR PARIS

Bases de données

ULP Strasbourg
7 - 8 Avril 2004

<http://infochim.u-strasbg.fr/recherche/conferences>

Introduction pourquoi une base de données ? Pour quelle données ?

Sélection critique de données thermodynamiques. Par qui ? Exemples.

Introduction

Pourquoi une base de données ?

- **Rassemble les connaissances scientifiques** quantitatives.
- De nombreuses **études** (fondamentales ou appliquées) **s'appuient sur** (et s'interprètent avec) **des lois physiques et les données correspondantes**, par exemple thermodynamiques.
- Inversement **l'interprétation de mesures** (ou simulations) pour ces études **peut permettre de dégager ces données** et ainsi contribuer à l'augmentation générale des connaissances... ça donne en plus confiance en la qualité de l'étude (mesure et interprétation). Ceci suppose la **cohérence du jeu de données**.

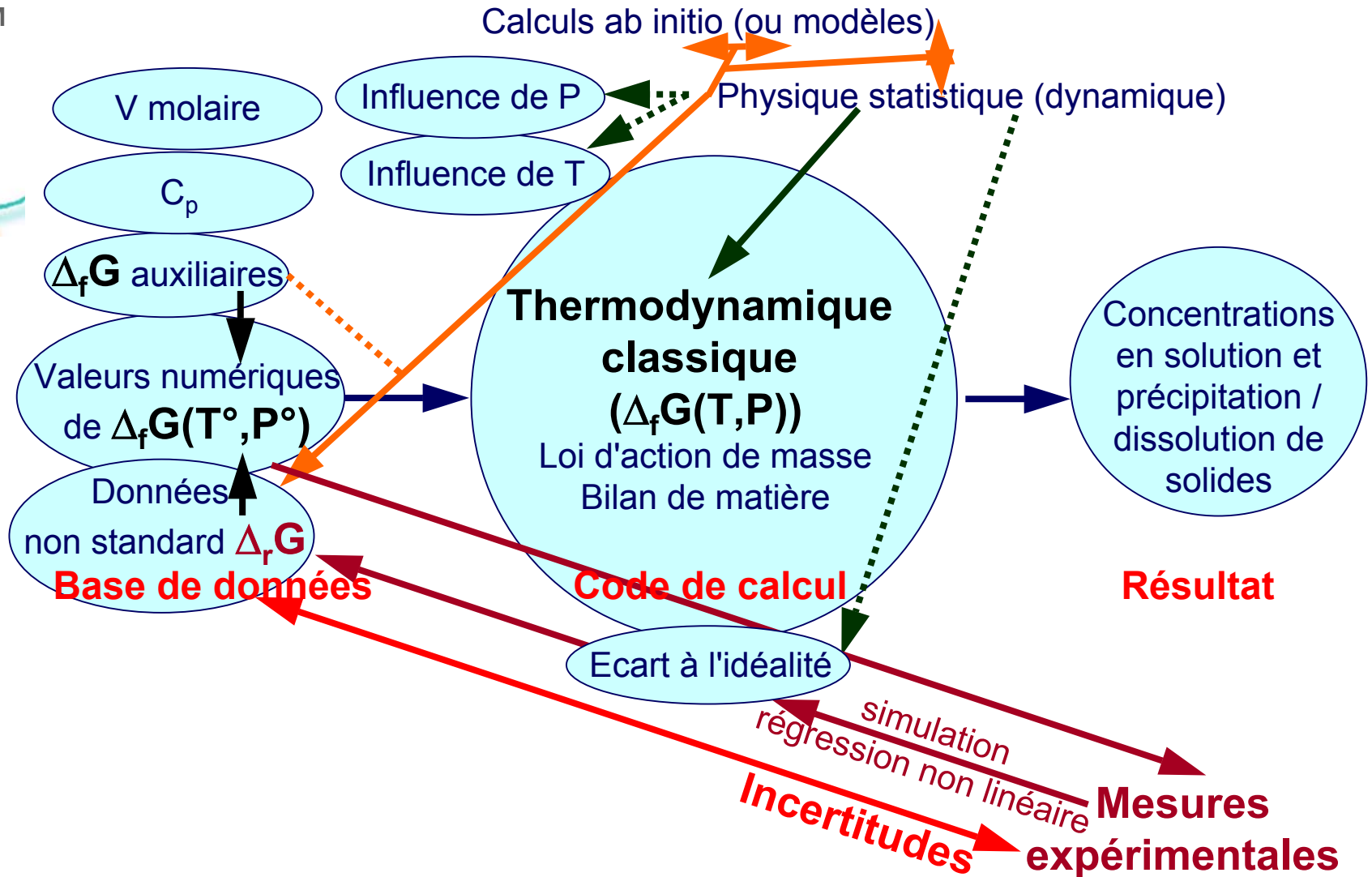
Pour quelles données ?

- **Fondamentales validées** (thermodynamiques par exemple)
- **Non validées** pour gérer le manque de mesures... ou **empiriques** pour contourner le manque de connaissance ou l'impossibilité pratique de modélisation purement physique, ou simplement pour simplifier (sans simplisme). Par conséquent, dans la banque de données, **indiquer si la donnée est validée**, sa qualité pour pouvoir la répercuter sur les résultats l'utilisant (incertitude, niveau de confiance).

Exemple : base de données thermodynamiques d'un code de calcul de spéciation chimique.

Base de données d'un code de calcul

Exemple : calcul de spéciation chimique.



Remarques sur le code de calcul

DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM



Université

d'Evry



UMR
8587

- L'utiliser pour la **description thermodynamique d'un système idéal**, par exemple solution "à force ionique constante", solides stoechiométriques, solution solide idéale⁽¹⁾, "échange d'ions" (extraction liquide-liquide, interface solide/liquide)... l'écart à l'idéalité est ensuite traité par des formules empiriques qui doivent être cohérentes avec cette description.
- Inversement, quand il y a débat sur la modélisation ("complexation de surface", acides humiques), laisser la possibilité à l'utilisateur de tester ses formules.
- De même, permettre à l'utilisateur d'entrer ses propres **fonctions empiriques** pour, par exemple, fonctions d'état, $C_p(T)$, γ ...
- permettre les calculs à partir de n'importe quel **jeu de données de base** (suffisant) et non uniquement à partir des données standard (ou "master species") pour :
 - ne pas propager 2 fois les incertitudes
 - permettre un choix basé sur des raisons chimiques

⁽¹⁾[P.Vitorge, H.Capdevila, S.Maillard, M.-H. Fauré, T.Vercouter. J. Nuclear Sc. Techno. Supplement 3. p713-716\(2002\)](#) & [P.Vitorge, H.Capdevila. Radiochim. Acta 91, 623–631 \(2003\)](#)

Choix des espèces de base

DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM



Université
d'Evry



UMR
8587

Les équations sont résolues par de nombreux codes disponibles (gratuits ou commerciaux)... Exemple de résolution itérative basée sur les méthodes graphiques ou "à la main" :

n espèces chimique, X_j , parmi lesquelles, m espèces chimiques de base X_i

Bilans de matière
$$[X_i]_t = \sum_j n_{i,j} [X_j]$$

Loi d'action de masse
$$K_j = \frac{[X_i]}{\prod_i [X_i]^{v_{i,j}}}$$

Initialisation,

choisir X_j tel que
puis $\lambda < 1$

$$[X_i]_t \approx [X_i]$$
$$[X_i] = \lambda [X_i]_t$$

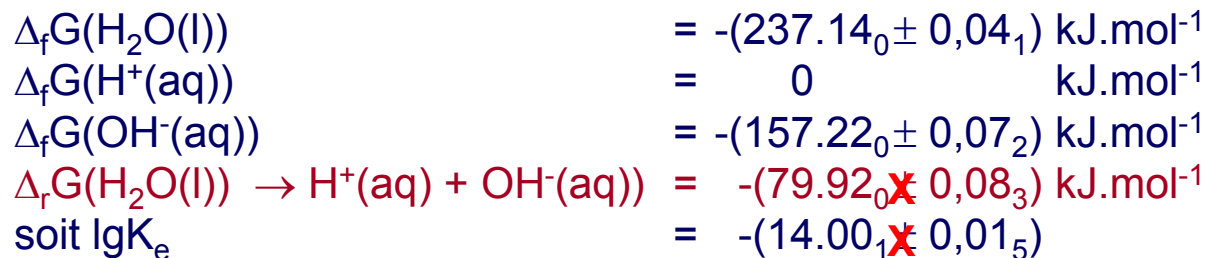
Boucles de calcul

$$[X_j] = K_j \prod_i [X_i]^{v_{i,j}} \text{ (petit nombre ?)}$$

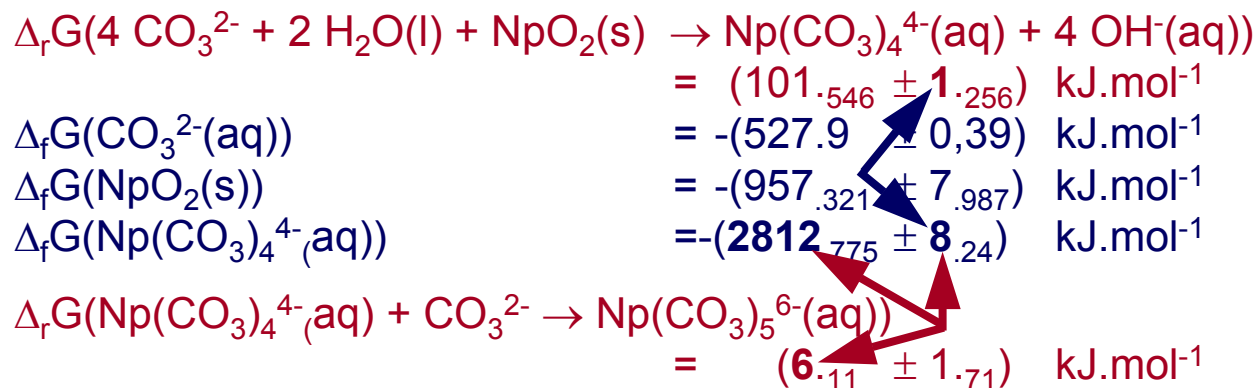
$$[X_i] = [X_i]_t - \sum_{j \neq i} n_{i,j} [X_j] \text{ (< 0 ?)}$$

fin ?

Précision de $\Delta_f G^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$



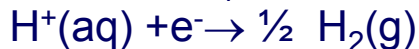
Ici $\Delta_r G < \Delta_f G$, souvent l'écart est encore plus grand.



Remarques

$\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}(\text{aq})$ est stable (pour $a(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) > 1$) même si $\Delta_r G^\circ > 0$

$\Delta_f G(\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ parce que $\text{H}_2(\text{g})$ est l'état de référence
alors que $\Delta_f G(\text{H}^+(\text{aq})) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ vient de l'ESH :



$$0 = 0,5\Delta_f G(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta_f G(\text{H}^+(\text{aq})) - \Delta_f G(\text{e}^-)$$

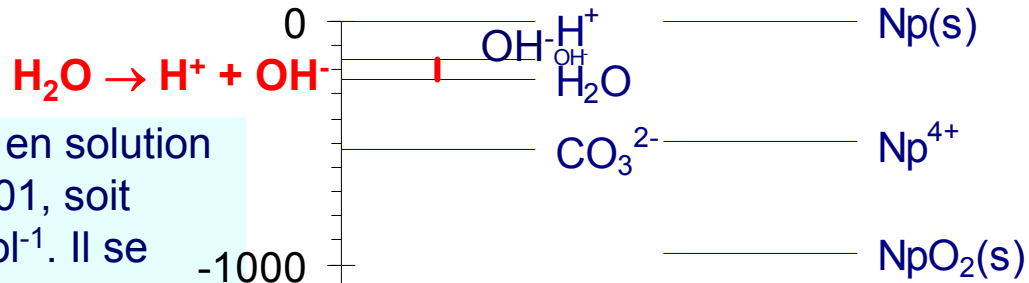
[E.Giffaut, P.Vitorge, H.Capdevila.CEA-N-2737 \(1993\) & J. Alloys Compounds 213/214, 278-285 \(1994\).](#)

Ordres de grandeur de $\Delta_f G^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$

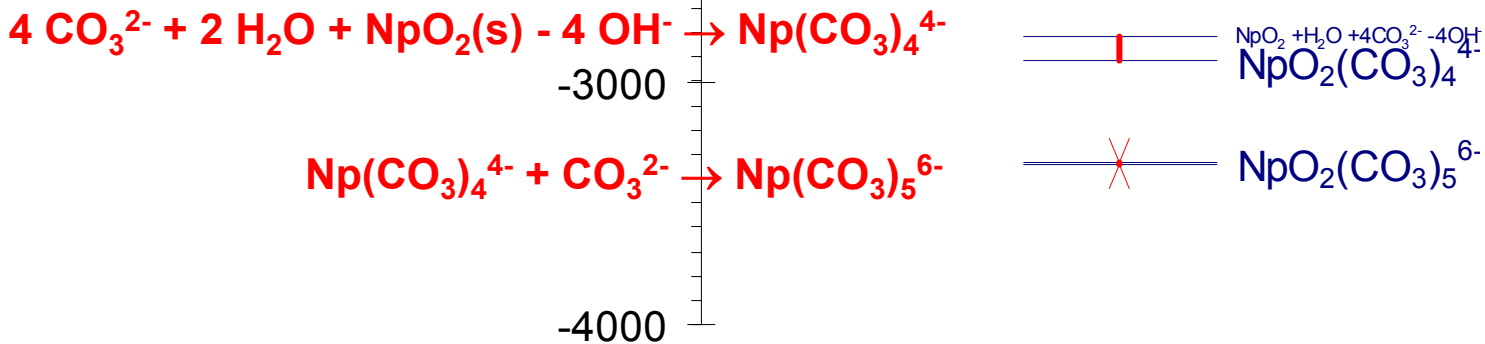
DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM



On peut mesurer en solution aqueuse $\lg K \pm 0,01$, soit $\Delta_r G \pm 0,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il se peut même que $\Delta_r G < \text{précision de } \Delta_f G$ ça n'a, alors, pas de sens de calculer une tel $\Delta_r G$ à partir de $\Delta_f G$.



Les valeurs auxiliaires de $\Delta_f G$ peuvent être "légèrement" différentes d'un banque de données à l'autre ce qui peut entraîner des erreurs importantes sur $\Delta_r G$: **on ne peut pas mélanger des bases de données thermodynamiques** (incohérentes)



ULP Strasbourg
7 - 8 avril 2004

Exemple : complexes M^{4+} en milieux HCO_3^-/CO_3^{2-}

DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM



Université

d'Evry



UMR
8587

Lierse, Kim, Baumgartner 1983, 1985, 1986. Solubilité de Pu(IV) interprétée avec $Pu(OH)_2CO_3(s)$ et $PuCO_3OH^+$, $Pu(CO_3)_2(aq)$, $Pu(CO_3)_3^{2-}$, $Pu(CO_3)_4^{4-}$, $Pu(CO_3)_5^{6-}$ mais **$PuO_2(s)$** et **$Pu(CO_3)_4^{4-}$** ou **$Pu(CO_3)_5^{6-}$** suffisent à les ré-interpréter.

[P.Vitorge. CEA-BIB-246 \(1995\)](#). idem avec $M = Np$ pour l'ensemble des résultats publiés (analogie $M = U$), repris dans la revue critique de l'AEN-TDB (R.Lemire, J.Fuger, H.Nitsche, M.Rand, K.Spahiu, J.Sullivan, W.Ullman, P.Vitorge. Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. Elsevier (2001). Discussions avec Rai qui montre qu'on peut interpréter avec $M(CO_3)_2(OH)_2^{2-}$ au lieu de $M(CO_3)_4^{4-}$ pour $M = Th, U, Np$ et Pu [Rai D., Hess N., Felmy A., Moore D., Yui M., Vitorge P. Radiochim. Acta 86, 89-99 \(1999\)](#)

Stabilités maximales possible de $M(CO_3)_i(OH)_j^{4-i-2j}$ [P.Vitorge, H.Capdevila. Radiochim. Acta 91, 623-631 \(2003\)](#)

ULP Strasbourg
7 - 8 avril 2004

Solubilité et complexes de Pu en milieux $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ réducteurs.

DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM

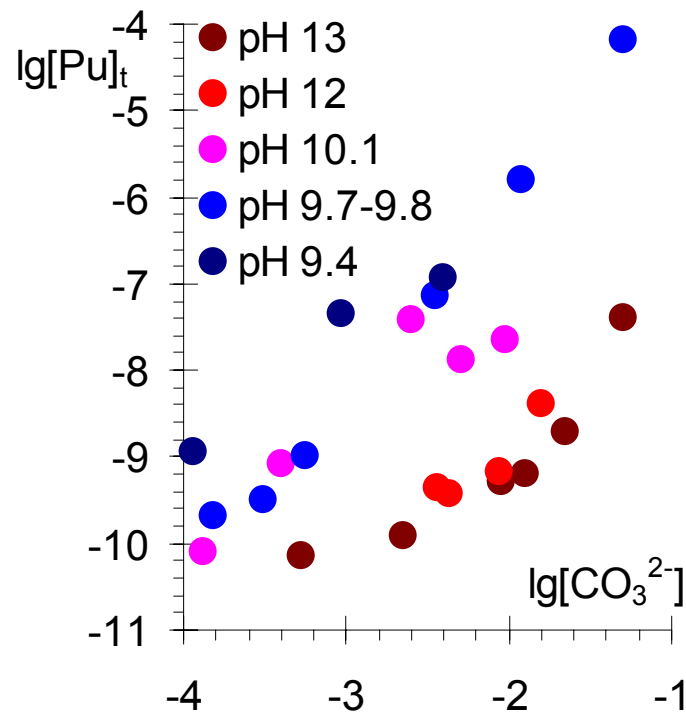
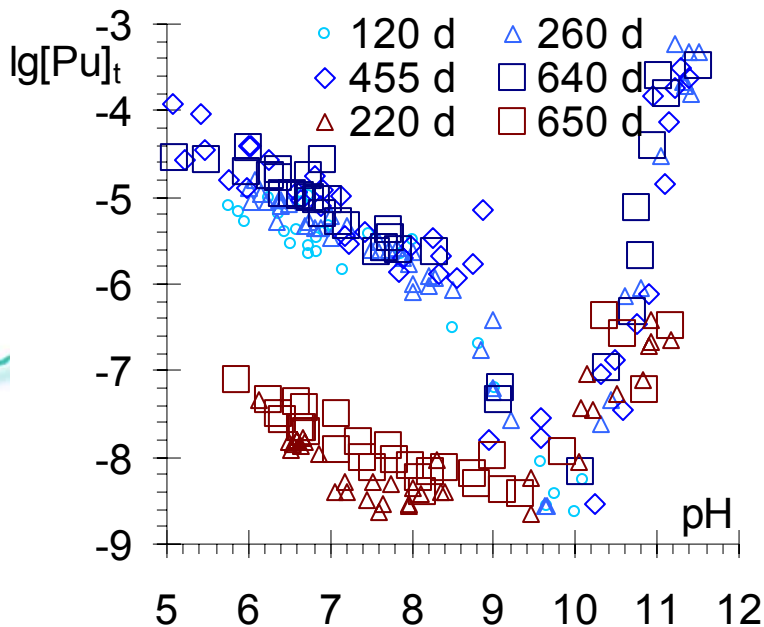
cea

Université

d'Evry

UFR

UMR
8587



Lierse, Kim 1983, 1985, 1986.

Interprétation avec $\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$ et PuCO_3OH^+ , $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{aq})$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$. reproduisant bien ces résultats expérimentaux; mais sans analyse de sensibilité : **elle est fausse**, contradictoire avec des résultats expérimentaux antérieurs. Expérience mal conçue.

Yamaguchi, Sakamoto, Ohnuki 1994. Interprétation avec $\text{PuO}_2(\text{s})$ et $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ reproduisant bien ces résultats expérimentaux; elle est également fausse, Pas de ré-interprétation quantitative des mesures publiées précédemment.

Interprétation de la solubilité de Pu(IV) en milieux $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

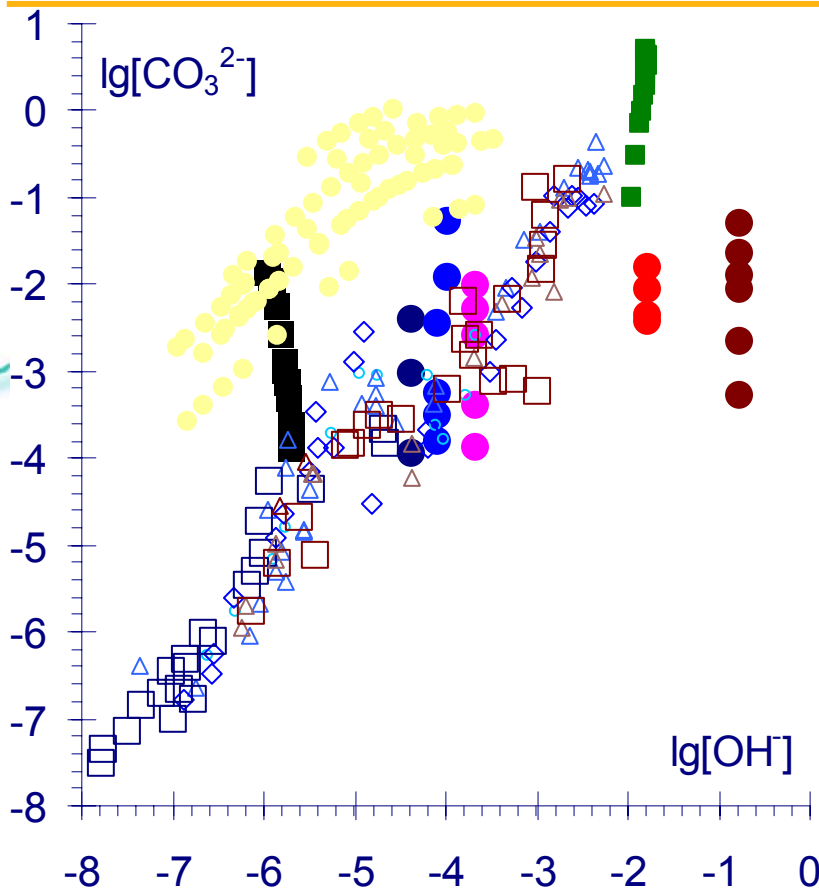
DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM

cea

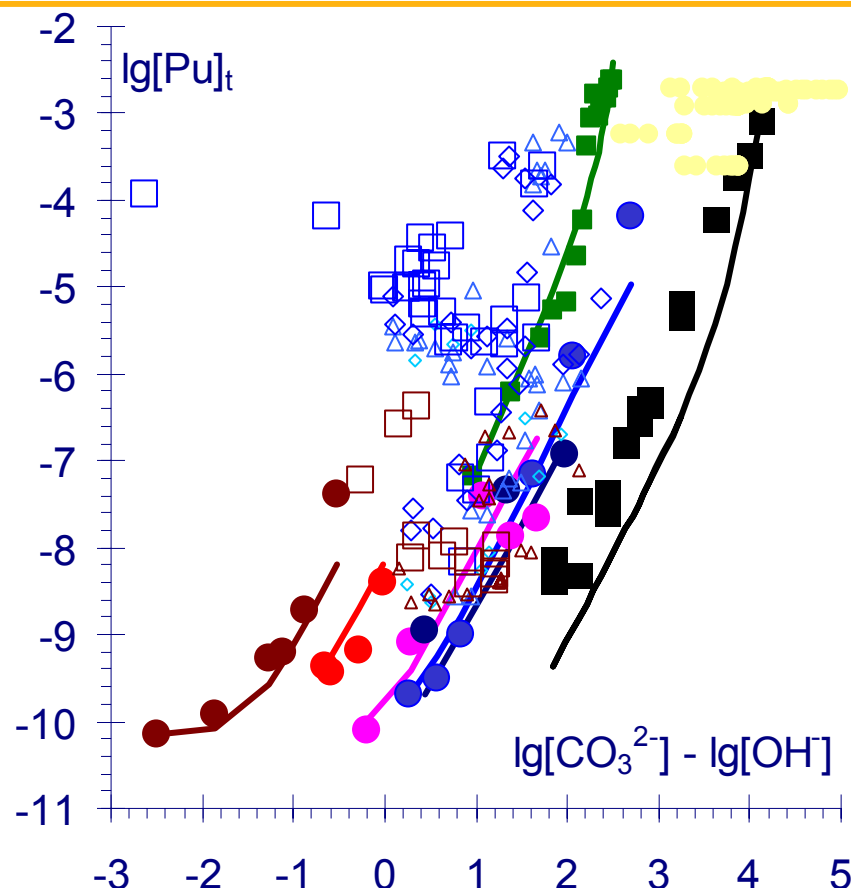
Université
d'Evry

URS

UMR
8587



Spéciation aqueuse lors de mesures de solubilité publiées. En milieu carbonate elle dépend de 2 paramètres (à T et P constants), ici on a choisi $\lg[\text{OH}^-]$ et $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$



Mesures de solubilité publiées réinterprétées (courbes) avec $\text{PuO}_2(\text{s})$ et $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ + une autre espèce non décidable, ici $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3^{3-}$ (*P. Vitorge, H. Capdevila. Radiochim. Acta 91, 623–631 (2003)*)

ULP Strasbourg
7 - 8 avril 2004

Solubilité de Pu(IV) en milieux $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: analyse de sensibilité

DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM



Université



UMR
8587

$\text{Pu}(\text{CO}_3)_i(\text{OH})_j^{4-2i-j}$	$\lg K_{i,j}$
Pu^{4+}	-37.0
PuOH^{3+}	-23.8
$\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$	<-10.9
$\text{PuCO}_3(\text{OH})_3^-$	<<5.4
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_2\text{OH}^-$	<1.4
$\text{PuCO}_3(\text{OH})_4^{2-}$	<<8.4
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$	<4.9
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$	<-1.1
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3^{3-}$	<8.9
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_3\text{OH}^{3-}$	<2.9
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2^{4-}$	<<4.0 ₁
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	0
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3^{5-}$	<<3.5 ₁
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_4\text{OH}^{5-}$	<<2
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4^{6-}$	<<1.5 ₁
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2^{6-}$	<<0
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	-1.36

Outre Pu^{4+} , PuOH^{3+} et $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$, connues par ailleurs, les mesures (solubilité, spectrophotométrie, électrochimie) publiées ne permettent d'affirmer l'existence que des espèces aqueuses $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ et $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$.

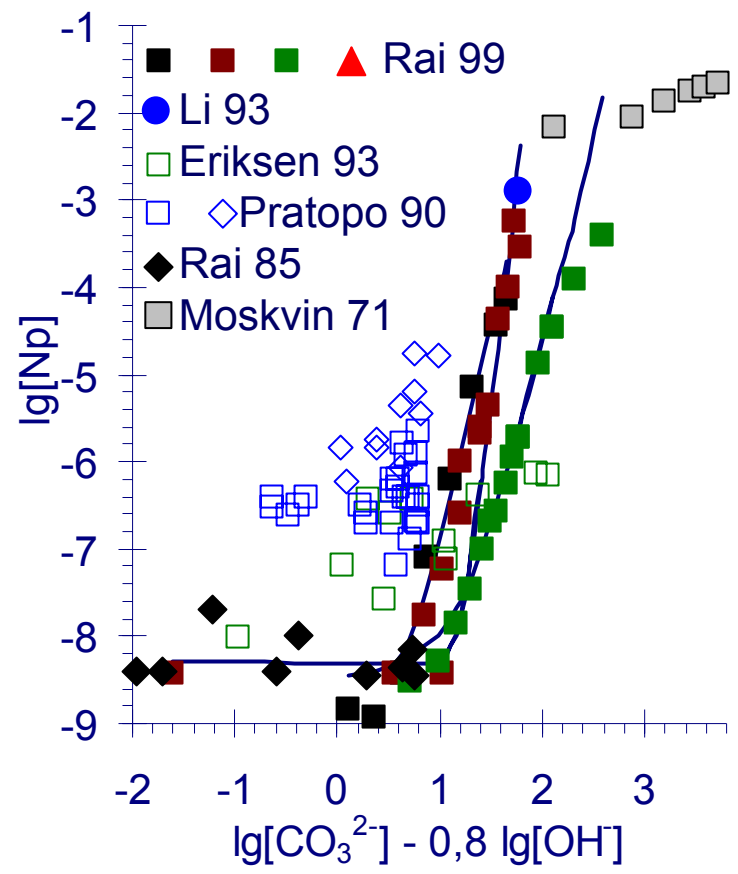
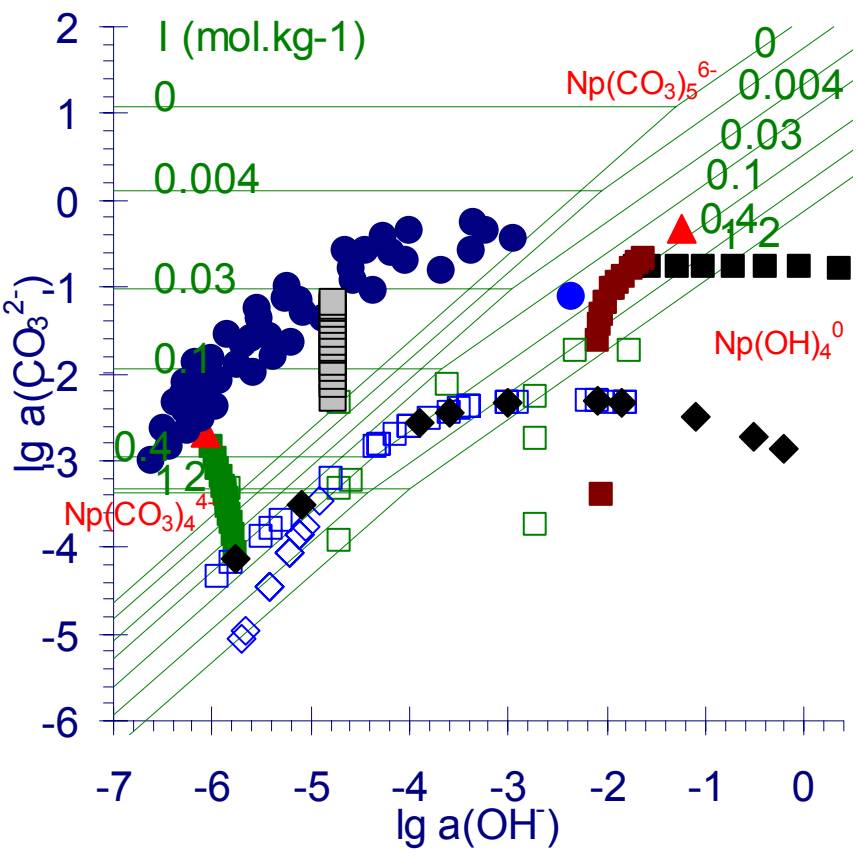
Le résultat de l'analyse de sensibilité, est mis sous la forme de valeur maximales (Tableau ci-contre) des constantes de formation de **complexes d'autre stœchiométrie dont l'existence n'est pas démontrée** (*P. Vitorge, H. Capdevila. Radiochim. Acta 91, 623–631 (2003)*), même si, rajouter $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2\text{OH}^-$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ ou $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ diminue la somme des moindres carrés de l'ajustement.

Il faut ré-interpréter les résultats publiés, pour obtenir un tout cohérent, avant ces calculs **corriger les différences systématiques entre laboratoires** (coefficients d'activité, potentiel de jonction, étalonnages...).



$$K_{i,j} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}] [\text{CO}_3^{2-}]^{4-i}}{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_i(\text{OH})_j^{4-2i-j}] [\text{OH}^-]^j}$$

Np(IV) en milieux $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$



La même interprétation est utilisée pour les **analogues chimiques**, ici Np : mêmes stœchiométries, stabilités voisines (*P.Vitorge. CEA-BIB-246 (1995), AEN TDB NpPu*).

Des résultats analogues de solubilité de $\text{MO}_2(\text{s})$ sont publiés, reste à les ré-interpréter. Idem pour des solides $\text{Na}_6\text{M}(\text{CO}_3)_5\dots \text{Ce}(\text{CO}_3)_6^{8-}$ a certainement été mis en évidence

ULP Strasbourg
7 - 8 avril 2004

Conclusion

DEN Saclay
DPC
SECR/LSRM



Université



UMR
8587

Analyse critique des données : ré-interpréter les données originales :

- coefficients d'activité, potentiel de jonction, **étalonnages**,
- faire une **analyse de sensibilité** (différentes espèces chimiques),
- estimer la stabilité maximale des **espèces minoritaires**,
- l'interprétation doit être cohérente avec **toutes les mesures publiées**.

Base de données

- donner assez de détails, pour permettre que ce travail soit repris, pour **indiquer si la donnée est validée**, estimer correctement l'incertitude (données de réaction cohérentes, pas uniquement de formation)
- **On ne peut mélanger des bases de données thermodynamiques** (incohérentes, par exemple en raison de petites différences sur des données auxiliaires)

Codes de calcul

- se baser sur **La** description thermodynamique d'un système idéal (y compris pour les solutions solides),
- laisser la possibilité à l'utilisateur de tester ses formules et implémenter les **formules empiriques** classique d'écart à l'idéalité, fonctions d'état, $C_p(T)$, $\gamma...$
- permettre les calculs à partir de n'importe quel **jeu de données de base**.