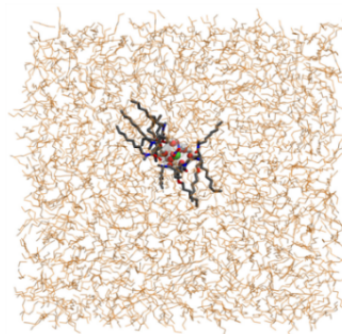


## Sujet de thèse 2016 : Identification des contributions énergétiques à l'origine de la sélectivité



*Encadrants* : N. Boubals (CEA/DEN/DRCP/SMCS/LILA) et M. Duvail (ICSM/LMCT)  
*Directeurs de thèse* : MC. Charbonnel (CEA/DEN/DRCP/SMCS) et JF. Dufreche (ICSM/LMCT)  
*Ecole doctorale* : ED459, Montpellier  
*Localisation des laboratoires d'accueil* : Marcoule (Gard)

Pour développer de nouveaux procédés de séparation par extraction liquide-liquide, la compréhension de la sélectivité d'un extractant pour un cation donné reste une priorité. Cependant cette sélectivité exprimée sous forme thermodynamique résulte d'une somme de contributions dont l'importance relative doit être évaluée.

Depuis plusieurs années, des approches ont été initiées dans les 2 équipes d'accueil avec un focus sur l'échelle moléculaire au DRCP (par voie expérimentale et par simulation pour décrire les structures des composés, les liaisons ou interactions, la thermodynamique associée) mais également sur l'échelle mésoscopique à l'ICSM (principalement par modélisation). Ces études ont permis de mieux identifier et décrire les différents phénomènes à considérer (Rodrigues F. et al., Mol. Phys. 2014 ; Nguyen T.-N. et al., J. Chem. Phys. 2015). Cependant, les déterminations expérimentales et les modélisations sont délicates et il serait intéressant de coupler les approches sur un même système chimique pour valider la démarche.

**Dans cette thèse, il est proposé de caractériser l'extraction d'actinides (uranium, puis plutonium) en solution organique par des études expérimentales** (par microcalorimétrie et approches spectroscopiques) **et par modélisation moléculaire et mésoscopique**. Les systèmes extractants de référence pourront être des donneurs oxygénés tels que le TBP (tributylphosphate) et les N,N-dialkylamides pour lesquels des premières données sont disponibles.

L'intérêt de cette approche conjointe pour évaluer les enthalpies de réaction par microcalorimétrie et par modélisation permettra de valider les méthodologies expérimentales et théoriques sur ces systèmes chimiques complexes. Les grandeurs enthalpiques, obtenues pour de nombreuses conditions expérimentales, permettront d'évaluer les contributions prépondérantes et donc d'évoluer vers des démarches prédictives permettant de proposer des systèmes chimiques efficaces pour des procédés de séparation.

L'étudiant sera donc amené à maîtriser tant des outils expérimentaux disponibles au CEA/DRCP (Laboratoire permettant l'étude d'actinides dans des enceintes dédiées et avec des techniques telles que la microcalorimétrie et les spectroscopies FTIR, Raman, RMN, fluorescence laser, ESI-MS) que des approches de simulation disponibles à l'ICSM (Dynamique moléculaire).

**Compétences recherchées** : Masters chimie moléculaire ou supramoléculaire, physico chimie des solutions, modélisation/simulation

Contacts CEA-Marcoule : [marie-christine.charbonnel@cea.fr](mailto:marie-christine.charbonnel@cea.fr) et [nathalie.boubals@cea.fr](mailto:nathalie.boubals@cea.fr)

Contacts ICSM-Marcoule : [magali.duvail@icsm.fr](mailto:magali.duvail@icsm.fr) et [jean-francois.dufreche@icsm.fr](mailto:jean-francois.dufreche@icsm.fr)