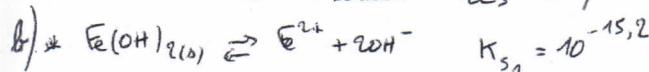


PREMIER PROBLEME : (d'après Banque PT 2004)Dosage redox d'un mélange cobalt(II) / fer(III) :1) Etude du premier dosage :

a) électrode de platine : électrode indicatrice (inattaquable)

x. électrode au calomel saturé : électrode de référence (ECS)

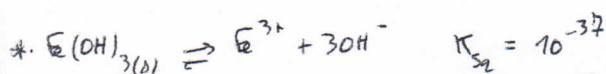
$$\star e = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}} = E_{\text{solution}} - E_{\text{ECS}} \quad (e: \text{tension}; E: \text{potentiel})$$



à la limite de précipitation, $K_{S_1} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = Q_{n_1}$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-6,1} \text{ mol.L}^{-1} \quad \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 7,9}$$

$$\Rightarrow \text{si pH} < 7,9, \not\exists \text{Fe(OH)}_{2(\text{aq})} \quad (Q_{n_1} < K_{S_1})$$

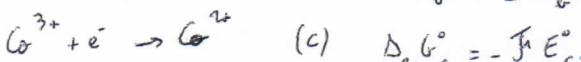
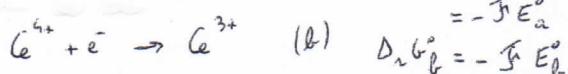
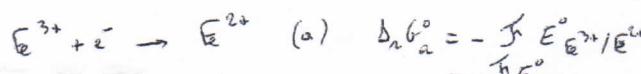
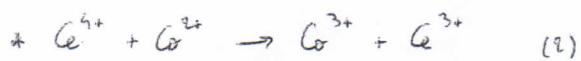


à la limite de précipitation, $K_{S_2} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = Q_{n_2}$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-11,3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2,7}$$

$$\Rightarrow \text{si pH} < 2,7, \not\exists \text{Fe(OH)}_{3(\text{aq})} \quad (Q_{n_2} < K_{S_2})$$

c) Initialement, on introduit de l'acide sulfurique en grande quantité pour avoir un pH faible et ne pas être gêné par la précipitation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .



$$(1) = (2) - (a) \Rightarrow \Delta_n G_1^\circ = \Delta_n G_b^\circ - \Delta_n G_a^\circ$$

$$\Rightarrow -RT \ln K_1^\circ = \int (E_a^\circ - E_b^\circ)$$

(loi d'action des masses)

$$\Rightarrow 0,060 \log K_1^\circ = E_a^\circ - E_b^\circ \Rightarrow \boxed{K_1^\circ = 10^{13}}$$

$$(2) = (1) - (c) \Rightarrow 0,060 \log K_2^\circ = E_b^\circ - E_c^\circ$$

$$\Rightarrow \boxed{K_2^\circ = 10^{-6,7}}$$

$$K_1^\circ \gg 1 \text{ et } K_2^\circ \ll 1$$

\Rightarrow l'ion dosé est Fe^{2+}

$$e) V_q = 7,0 \text{ mL} \quad (\text{lecture graphique})$$

$$C_E V_s = C_{\text{Ce}^{4+}} V_q \Rightarrow \boxed{C_E = \frac{10^{10} \times 7,0}{20} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$f) \star E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

A la demi-équivalence, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ ($V = 3,5 \text{ mL}$)

lecture graphique : $e_1 = 435 \text{ mV} = E - E_{\text{ECS}} = E - 0,245 \text{ V}$

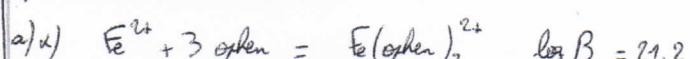
$$\Rightarrow \boxed{E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}} \Rightarrow 0 \text{ K}$$

g) Pour $V = 2V_q = 14 \text{ mL}$, $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]$

$$E = E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$$

$$e_1 = 1110 \text{ mV} = E - E_{\text{ECS}} = E - 0,245 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \boxed{E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,36 \text{ V}} \approx 1,44 \text{ V}$$

2) Etude du deuxième dosage :

$$\text{EI } 10 \cdot 10^{-3} \quad 30 \cdot 10^{-3} \quad 0$$

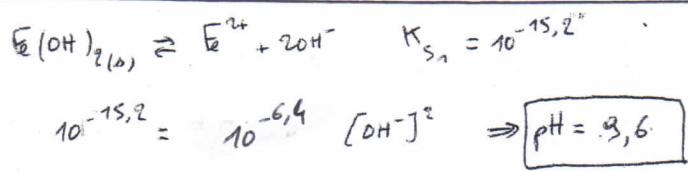
$$\text{EF } 1,0 \cdot 10^{-3} \approx 3,0 \cdot (10^{-3} - x) \quad x$$

$$\beta_1 = \frac{x}{27(10^{-3} - x)^3} = 10^{21,2} \Rightarrow 1 \Rightarrow x \approx 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{hypothèse})$$

$$\Rightarrow 10^{21,2} \approx \frac{10^{-3}}{27 [\text{Fe}^{2+}]^4}$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \left(\frac{10^{-24,2}}{27} \right)^{1/4} \Rightarrow \boxed{[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6,4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$\ll 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 \Rightarrow hypothèse OK



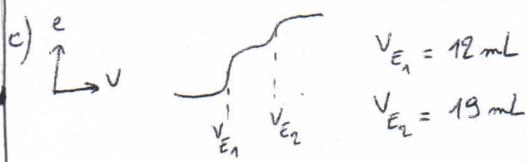
\Rightarrow si $\text{pH} < 9,6$, $\text{Fe(OH)}_{2(\text{aq})}$

a) B) L'orthophénanthroline est une base faible

$$(\text{pK}_A (\text{ophen}^+/\text{ophen}) = 5)$$

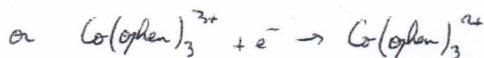
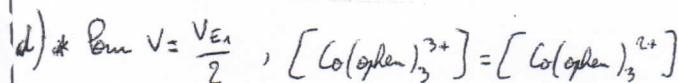
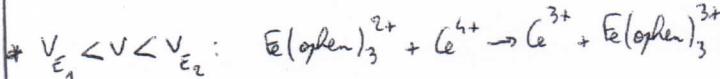
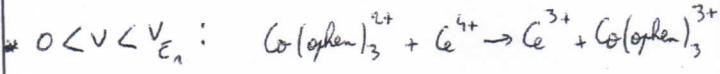
b) On ne se place pas en milieu acide car :

- * Fe^{2+} ne précipite pas pour $\text{pH} < 9,6$
- * ophen est sous la forme ophen^+ en milieu acide.



$$V_{E_2} - V_{E_1} = 7 \text{ mL} = V_{\text{dose d'acide}}$$

\Rightarrow on dose d'abord le cobalt, puis le fer



$$\Rightarrow E = E^\circ + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{Co(ophen)}_3^{3+}]}{[\text{Co(ophen)}_3^{2+}]} = E^\circ$$

$$z_2 = 180 \text{ mV} = E - E_{\text{ECS}} \quad \Rightarrow E^\circ = 0,43 \text{ V}$$

(lecture graphique)

$$\text{bien } < E_{\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}} = 1,44 \text{ V}$$

\Rightarrow réaction totale entre l'anode + fort (Co^{4+}) et le bain de + fort (Co(ophen)_3^{2+})

* Pour $V = V_{E_1} + \frac{V_{E_2} - V_{E_1}}{2} = 15,5 \text{ mL}$

$$z_2 = 860 \text{ mV} \quad [\text{Fe(ophen)}_3^{3+}] = [\text{Fe(ophen)}_3^{2+}]$$

$$E = E^\circ + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{Fe(ophen)}_3^{3+}]}{[\text{Fe(ophen)}_3^{2+}]} = E^\circ$$

$$E^\circ (\text{Fe(ophen)}_3^{3+} / \text{Fe(ophen)}_3^{2+})$$

$$e_2 = E - E_{\text{ECS}} \Rightarrow E^\circ (\text{Fe(ophen)}_3^{3+} / \text{Fe(ophen)}_3^{2+}) = 1,11 \text{ V}$$

$$\text{bien } < E_{\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}} = 1,44 \text{ V}$$

\Rightarrow les 2 ions sont désirés

e) $V_{E_1} = 12 \text{ mL}$

$$C_{\text{Co}^{2+}} V_{E_1} = C_{\text{Co}^{3+}} V_{E_1} \Rightarrow C_{\text{Co}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 12}{20} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

f) Pour le fer, on passe de $E^\circ = 0,68 \text{ V}$ à $1,11 \text{ V}$

$\Rightarrow \text{Fe(III)}$ a une zone de potentiel + grande où il est stable

$\Rightarrow \text{Fe(ophen)}_3^{2+}$ est + stable que Fe(ophen)_3^{3+}
 $(\beta_1 > \beta_2)$

* Pour le cobalt, on passe de $E^\circ = 1,84 \text{ V}$ à $0,43 \text{ V}$

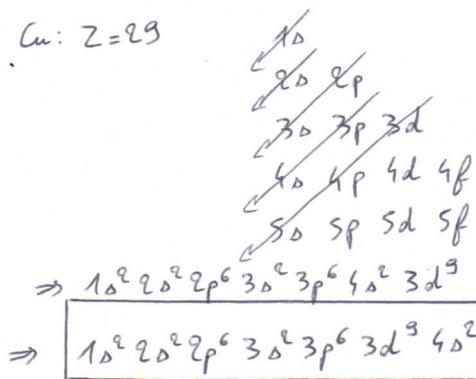
$\Rightarrow \text{Co(III)}$ a une zone de potentiel + grande où il est stable

$\Rightarrow \text{Co(ophen)}_3^{3+}$ est + stable que Co(ophen)_3^{2+}

DEUXIÈME PROBLÈME: A propos du cuivre
(d'après Mines - Ponts PSI 2007)

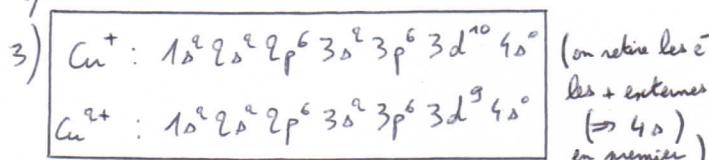
I) L'atome de cuivre et ses ions:

1) Cu: $Z=29$



2) En fait: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

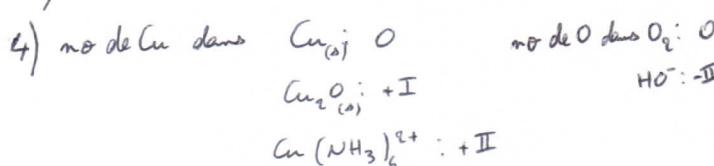
Explication: les sous-concches totalement remplies ($3d^{10}$) et celles à moitié remplies ($4s^1$) ont une stabilité particulière.



* L'énergie de deuxième ionisation est beaucoup plus forte (presque le triple) que celle de première ionisation car la nature de l'électron arraché change: on doit arracher un électron 3d plus profond en énergie que l'électron 4s.

* Le cuivre est un élément de transition car un de ses ions (Cu^{2+}) a une sous-concche d'incomplète.

II) Hydrométaux du cuivre:

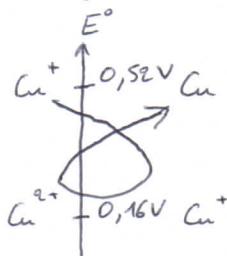


→ au cours de ces 2 réactions, le cuivre est oxydé.

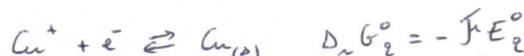
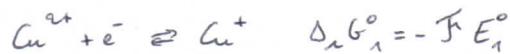
→ L'ammoniac joue le rôle de ligand, et le dioxygène joue le rôle d'oxydant.

5) En l'absence d'ammoniac, les ions Cu^+ sont instables en solution aqueuse car ils se dismutent

selon la réaction: $2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu_{(aq)}^{2+} + Cu^{2+}$, dont la constante K^o est très grande devant 1, comme le montre le diagramme ci-dessous ("règle du gamma")



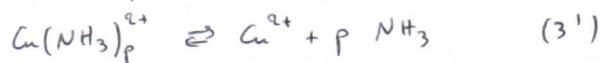
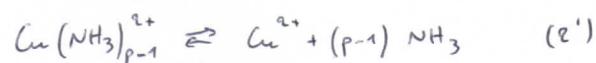
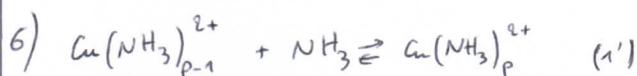
Calcul du potentiel standard du couple $Cu^{2+}/Cu_{(aq)}$:



$$\alpha (3) = (1) + (2) \Rightarrow \Delta_n G_3^o = \Delta_n G_1^o + \Delta_n G_2^o$$

$$\Rightarrow -2 F E_3^o = -F E_1^o - F E_2^o \Rightarrow E_3^o = \frac{E_1^o + E_2^o}{2}$$

$$\Rightarrow E_3^o = \frac{E_1^o + E_2^o}{2} = \frac{0,16 + 0,52}{2} = 0,34 \text{ V}$$



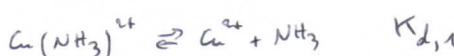
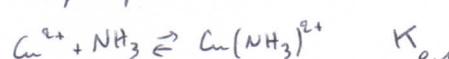
$$(1') = (2') - (3') \Rightarrow \Delta_n G_{1'}^o = \Delta_n G_{2'}^o - \Delta_n G_{3'}^o$$

On d'après la loi d'action des masses:

$$-RT \ln K_{p-1,p} = -RT \ln K_{2,p-1} - (-RT \ln K_{2,p})$$

$$\Rightarrow K_{p-1,p} = \frac{K_{2,p-1}}{K_{2,p}}$$

De plus, pour $p=1$:



$$\Rightarrow K_{0,1} = \frac{1}{K_{2,1}} = \frac{1}{10^{-4,1}} = 10^{4,1} = K_{0,1}$$

$$K_{1,2} = \frac{K_{2,1}}{K_{2,2}} = \frac{10^{-4,1}}{10^{-7,6}} = 10^{3,5} = K_{1,2}$$

$$K_{2,3} = \frac{K_{d,2}}{K_{d,3}} = \frac{10^{-7,6}}{10^{-10,5}} = \boxed{10^{2,9} = K_{2,3}}$$

$$K_{3,4} = \frac{K_{d,3}}{K_{d,4}} = \frac{10^{-10,5}}{10^{-12,6}} = \boxed{10^{2,1} = K_{3,4}}$$

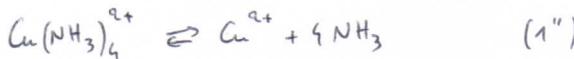
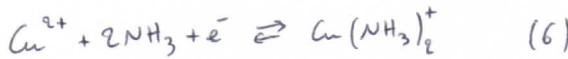
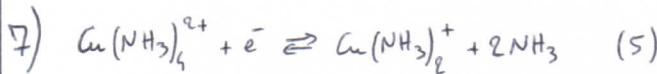
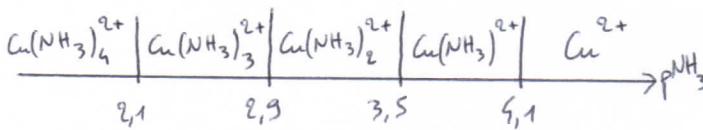
$$K_{p-1,p} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{p-1}^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{p-1}^{2+}] [\text{NH}_3]}$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{p-1}^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{p-1}^{2+}] K_{p-1,p}}$$

$$\Rightarrow p\text{NH}_3 = -pK_{p-1,p} + \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{p-1}^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \text{si } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{p-1}^{2+}] > [\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}], \text{ alors } p\text{NH}_3 > -pK_{p-1,p}$$

On en déduit le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $p\text{NH}_3$:



$$(5) = (6) + (1'') \Rightarrow \Delta_n G_s^\circ = \Delta_n G_6^\circ + \Delta_n G_{1''}^\circ$$

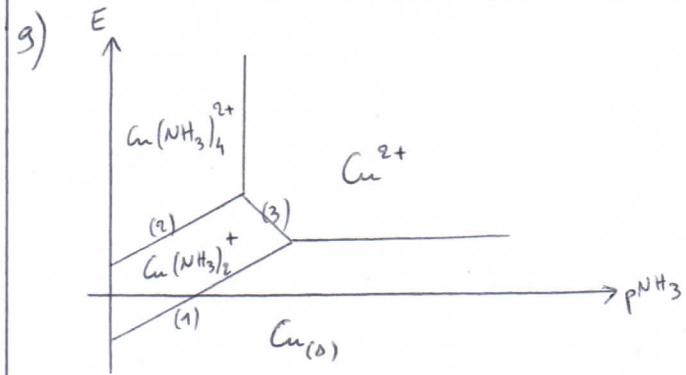
$$\Rightarrow -\Delta E_s^\circ = -\Delta E_6^\circ + (-RT \ln K_{d,4})$$

$$\Rightarrow E_s^\circ = E_6^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{d,4} = E_6^\circ + 0,060 \log K_{d,4}$$

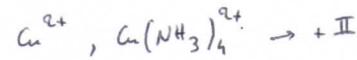
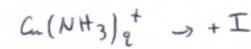
$$\Rightarrow \boxed{E_s^\circ = E_6^\circ - 0,060 pK_{d,4}} = 0,82 - 0,060 \times 12,6$$

$$\Rightarrow \boxed{E_s^\circ = 0,06 \text{ V}}$$

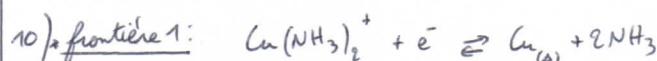
8) On ne considère pas Cu^+ car il se dismute : le cuivre I n'est pris en compte que sous sa forme complexée $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. De plus, pour le cuivre II, on ne considère que le complexe le plus stable : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.



* Plus le nombre d'oxydation est grand, plus on est "haut" dans le diagramme :



* cf question 6, le domaine de stabilité du Cu^{2+} est à droite de celui de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

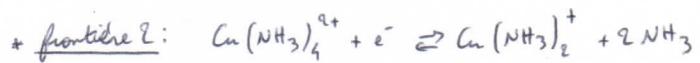


$$E = E_4^\circ + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]^{1 \text{ mol.L}^{-1}}}{\frac{a}{\text{cu}} [\text{NH}_3]^2}$$

↓
1 (solide)

$$\Rightarrow E = E_4^\circ - 0,12 \log [\text{NH}_3] = E_5^\circ + 0,12 p\text{NH}_3 \\ = -0,15 + 0,12 p\text{NH}_3$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pente} = +0,12 \text{ V}} \text{ pour la frontière 1}$$

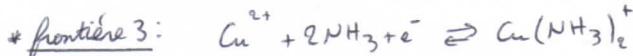


$$E = E_5^\circ + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{NH}_3]^2}$$

$$\text{ou } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{C}{2} \text{ sur la frontière}$$

$$\Rightarrow E = E_5^\circ - 0,12 \log [\text{NH}_3] = 0,06 + 0,12 p\text{NH}_3$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pente} = +0,12 \text{ V}} \text{ pour la frontière 2}$$

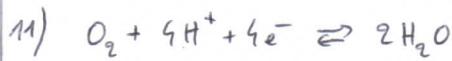


$$E = E_6^\circ + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$\text{ou } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cu}^{2+}] = \frac{C}{2} \text{ sur la frontière}$$

$$\Rightarrow E = E_6^\circ + 0,12 \log [\text{NH}_3] = 0,82 - 0,12 p\text{NH}_3$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pente} = -0,12 \text{ V}} \text{ pour la frontière 3}$$



$$E = E^\circ + \frac{0,060}{4} \log \frac{[H^+]^4 P_{O_2}}{a_{H_2O}}$$

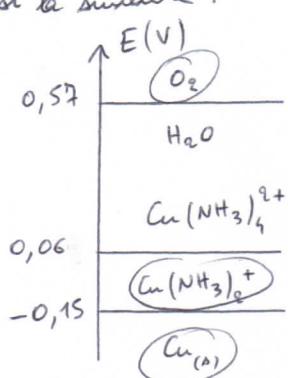
avec P_{O_2} en bar et $[H^+]$ en mol.L⁻¹

or $P_{O_2} = P^\circ = 1$ bar ; $a_{H_2O} = 1$ (solvant)

$$\Rightarrow E = E^\circ - 0,060pH = 1,23 - 0,060pH$$

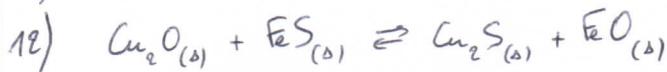
$$\text{or } pH = 11 \Rightarrow E = 1,23 - 0,060 \times 11 = 0,57 \text{ V} = E$$

La liniviation correspond à l'oxydation du cuivre(0) et du cuivre(I) par le dioxygène en milieu ammoniacal pour le faire passer en solution sous forme de cuivre(II). Si $pNH_3 = 0$ (et $pH = 11$) la situation est la suivante :



Le dioxygène n'ayant pas de domaine commun avec le cuivre(0) et le cuivre(I), il n'y aura bien dans ces conditions le processus de liniviation.

III) Pyrométauxurgie du cuivre :



$$\Delta_n H^\circ(T) = \Delta_n H^\circ(298K) = \Delta_f H^\circ(FeO_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(Cu_2S_{(s)}) \\ \uparrow \text{appr. Ellingham} \quad - \Delta_f H^\circ(FeS_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(Cu_2O_{(s)})$$

$$\Delta_n H^\circ = -164 - 80 + 100 + 169 = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{De même, } \Delta_n S^\circ = S^\circ(FeO_{(s)}) + S^\circ(Cu_2S_{(s)}) - S^\circ(FeS_{(s)}) - S^\circ(Cu_2O_{(s)})$$

$$\Delta_n S^\circ = 59 + 121 - 60 - 93 = 97.5 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T\Delta_n S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_n G^\circ = 25.10^3 - 97T \text{ en J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_n G = \Delta_n G^\circ + RT \ln Q_n = \Delta_n G^\circ + RT \ln \frac{a_{Cu_2S} a_{FeO}}{a_{FeS} a_{Cu_2O}}$$

Or ces 4 solides sont non miscibles \Rightarrow leurs activités valent 1.

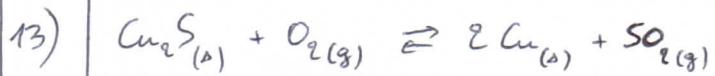
$$\rightarrow \Delta_n G = \Delta_n G^\circ$$

Le système évolue dans le sens direct si $\Delta_n G < 0$

$$\Rightarrow \Delta_n G^\circ = 25.10^3 - 97T < 0$$

$$\Rightarrow T > 25.10^2 \text{ K}$$

Si on mélange les 4 solides à $T > 25.10^2 \text{ K}$, l'état final correspond à la disparition totale d'au moins un des 2 réactifs (réactif limitant) ($\Delta G = 0 \Leftrightarrow T > 25.10^2 \text{ K}$ \Rightarrow 1 seul équilibre possible)



$SO_2(g)$ co-produit de la réaction peut servir pour la synthèse industrielle de l'acide sulfurique.

14) definition de la variance : c'est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut fixer librement sans rompre l'équilibre.

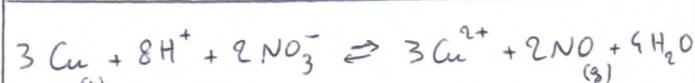
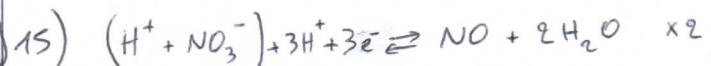
$$\begin{aligned} * \text{ variance } v &= \text{nombre de paramètres intensifs } X \\ &\quad - \text{nombre de relations entre ces variables } Y \\ &= X - Y \end{aligned}$$

$$X = 6 \quad (P, T, n_{Cu_2O}, n_{Cu_2S}, n_{SO_2}, n_{Cu})$$

$$Y = 5 \quad (\Delta_n G^\circ = K^\circ(T); n_{Cu_2O_{(s)}} = 1; \\ n_{Cu_2S_{(s)}} = 1; n_{SO_2(g)} = 1; \\ n_{Cu_{(s)}} = 1)$$

$$\Rightarrow v = 6 - 5 = 1 \Rightarrow N = 1$$

On peut fixer librement un seul paramètre intensif sans rompre l'équilibre.
 \Rightarrow il existe une relation du type $P_{\bar{q}g} = P_{\bar{q}g}(T)$.



$$16) m_{\text{NO formé}} = \frac{PV}{RT} = \frac{10 \cdot 10^5 \times 0,040 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 300} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{m_{\text{Cu pur}}}{\text{consommé}} = \frac{3}{2} m_{\text{NO formé}} \quad (\text{cf. coeff. stoechiométriques})$$

$$= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{m_{\text{Cu pur}}}{\text{consommé}} = \frac{m_{\text{Cu pur}}}{\text{consommé}} \times M_{\text{Cu}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 64$$

$$\frac{m_{\text{Cu pur}}}{\text{consommé}} = 0,16 \text{ g}$$

$$x_{\text{Cu}} = \frac{\frac{m_{\text{Cu pur consommé}}}{m_{\text{Cu non raffiné}}}}{0,18} = \frac{0,16}{0,18} = 0,89$$

⇒ La fraction massique de cuivre dans le solide impur est 89 %.

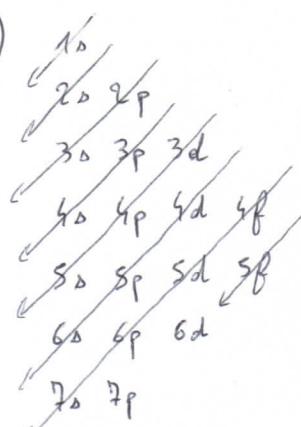
TROISIÈME PROBLÈME: Chimie : A propos de l'uranium
(d'après CCP PC 2007)

I) Les principaux minéraux d'uranium :

1) Deux isotopes ont même nombre d'électrons et même nombre de protons, mais ils ont un nombre de neutrons différents.

^{238}U a 3 neutrons de plus que ^{235}U dans le noyau de l'atome.

Les propriétés chimiques de ^{238}U et ^{235}U sont identiques. On ne peut donc pas les différencier par leurs propriétés chimiques.

2) 
règle de Klechkowski : on remplit les orbitales à $(n+l)$ croissant.
A $(n+l)$ constant, on remplit à n croissant.
or U : $Z = 92$

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

d'où la configuration électronique :

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

(en fait, c'est une exception à la règle : se termine en $7s^2 5f^3 6d^1$)

* les électrons de valence sont sur les couches de nombre quantique principal n le + élevé, ici $7s^2$, et sur les couches en cours de remplissage, ici $5f^4$.

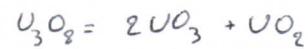
⇒ 6 ème de valence

⇒ nombre d'oxydation maximal = +VI

3) no de U dans : UO_2 : +IV car $\text{no}(\text{O}) = -II$

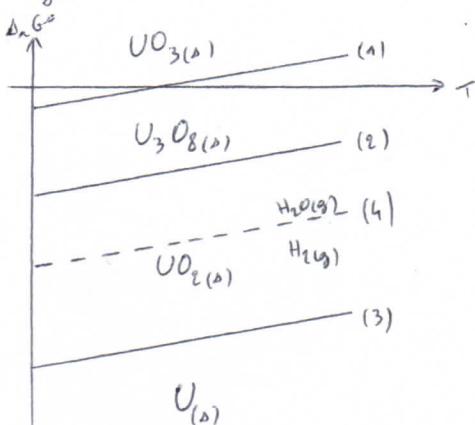


$$\frac{16}{3} = \frac{2 \times 6 + 4}{3}$$



Dans U_3O_8 , il y a 2 atomes d'uranium au no +VI et 1 atome d'uranium au no +IV.

4) Plus on est "haut" dans le diagramme, plus l'uranium est oxydé :

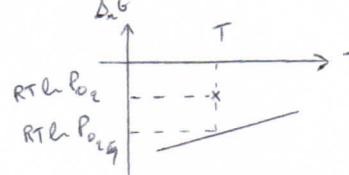


$$\text{En effet : } \frac{2x}{g} \text{M}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{x}{g} \text{M}_x\text{O}_y_{(s)}$$

$$\rightarrow Q_x = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \quad K^\circ = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2 g}}$$

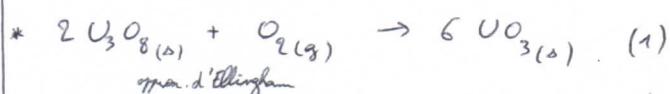
$$\Delta_n G = RT \ln \frac{Q_x}{K^\circ} = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2 g}}{P_{\text{O}_2}}$$

Si $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2 g}$, $\Delta_n G < 0 \Rightarrow$ domaine d'existence de l'oxyde (car évolution dans le sens 1)



$$\begin{aligned} \Delta_n G^\circ &= -RT \ln K^\circ \\ &= RT \ln \frac{P_{\text{O}_2 g}}{P_{\text{O}_2}} \end{aligned}$$

⇒ la forme oxydée est au-dessus.



$$\begin{aligned} \Delta_n H^\circ(T) &= \Delta H^\circ(238k) = 6 \Delta_f H^\circ(\text{UO}_3_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) \\ &\quad \text{stat standard de référence} \\ &\quad - 2 \Delta_f H^\circ(\text{U}_3\text{O}_8_{(s)}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_n H_1^\circ = 6(-1224) - 2(-3575) = -194 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

opérat. d'Ellington

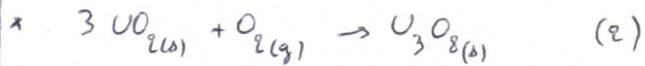
$$\Delta_n S_1^\circ(T) = \Delta_n S^\circ(298\text{K}) = 6S^\circ(UO_{3(s)}) - S^\circ(O_{2(g)})$$

$$- 2S^\circ(U_3O_8(s))$$

$$\Rightarrow \Delta_n S_1^\circ = 6 \times 97 - 205 - 2 \times 283 = -183 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_n G_1^\circ(T) = \Delta_n H_1^\circ - T \Delta_n S_1^\circ$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_n G_1^\circ(T) = -194 + 0,183T \text{ en kJ.mol}^{-1}}$$



$$\Delta_n H_2^\circ = -3575 - 0 - 3(-1085) = -320 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_n S_2^\circ = 983 - 205 - 3 \times 78 = -156 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta_n G_2^\circ(T) = -320 + 0,156T \text{ en kJ.mol}^{-1}}$$



$$\Delta_n H_3^\circ = -1085 - 0 - 0 = -1085 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_n S_3^\circ = 78 - 205 - 50 = -177 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta_n G_3^\circ(T) = -1085 + 0,177T \text{ en kJ.mol}^{-1}}$$

5) Quelque soit l'équation-bilan, $Q_1 = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} = \frac{1}{1} = 1$.
(activité des solides = 1)

$$\Rightarrow \Delta_n G = \Delta_n G^\circ + RT \ln Q_1 = \Delta_n G^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_n G = \Delta_n G^\circ$$

* Pour l'équilibre (2), $\Delta_n G < 0$ (donc $\Delta_n G < 0$) $\forall T$
 $\Rightarrow UO_2$ est oxydé en $U_3O_8(s)$ (évolution normale)

* Pour (1) : $\Delta_n G < 0$ pour $T < 1026\text{K}$ (U_3O_8 oxydé en UO_3)
 $\Delta_n G > 0$ pour $T > 1026\text{K}$.

Donc pour $T < 1026\text{K}$, $UO_{2(s)}$ est oxydé en $UO_{3(s)}$

pour $T > 1026\text{K}$, $UO_{2(s)}$ est oxydé en $U_3O_8(s)$



EI	m_0	m_0	0	0	$2m_0$
EF	$m_0(1-\gamma)$	$m_0(1-\gamma)$	γm_0	$3\gamma m_0$	$2m_0(1+\gamma)$

$$\Delta_n G^\circ(1000\text{K}) = 206 - 0,227 \times 1000 = -21 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$= -RT \ln K^\circ$$

loi d'action
des masses $\Rightarrow K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_n G^\circ}{RT}\right) = 12,5$

$$Q_1 = \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2} P_0^2 \quad \text{et } P_i = \frac{m_i}{m_{tot}(g)} P$$

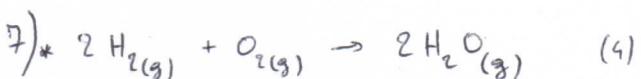
$$\Rightarrow Q_1 = \frac{(3m_0\gamma)^3 m_0\gamma}{(m_0(1-\gamma))^2 (2m_0(1+\gamma))^2} \left(\frac{P}{P_0}\right)^2$$

$$Q_1 = \frac{27\gamma^4}{4(1-\gamma)^2(1+\gamma)^2} = \frac{27\gamma^4}{4(1-\gamma^2)^2} = K^\circ = 12,5$$

$$\frac{\sqrt{27}\gamma^2}{2(1-\gamma^2)} = \sqrt{12,5} \Rightarrow \sqrt{27}\gamma^2 = 2\sqrt{12,5}(1-\gamma^2)$$

$$\Rightarrow \gamma = \sqrt{\frac{2\sqrt{12,5}}{2\sqrt{12,5} + \sqrt{27}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\gamma = 0,76}$$



$$\Delta_n H_4^\circ = 2 \times (-242) - 0 - 2 \times 0 = -484 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_n S_4^\circ = 2 \times 189 - 205 - 2 \times 131 = -89 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta_n G_4^\circ(T) = -484 + 0,089T \text{ en kJ.mol}^{-1}}$$

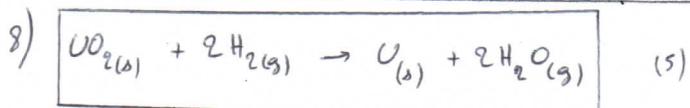
* $P_{H_2} = P_{H_2O} = 1 \text{ bar} \Rightarrow$ on est sur la droite (4)

qui sépare les domaines de prédominance de H_2 et H_2O .

\Rightarrow la phase solide obtenue est $UO_{2(s)}$.

$$* Q_4 = \frac{P_{H_2O}^2 P^\circ}{P_{O_2} P_{H_2}^2} = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} = K_4^\circ \quad (\text{l'équilibre 4 est stable})$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = \frac{1}{K_4^\circ} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\Delta_n G_4^\circ}{RT}\right)} = 2,3 \cdot 10^{-21} \text{ bar}$$



$$(5) = (4) - (3)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_s^\circ = \Delta_r G_4^\circ - \Delta_r G_3^\circ = -484 + 0,083T - (-1085 + 0,173T) \\ = 601 - 0,088T \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

à 1000 K: $\Delta_r G_s^\circ = 513 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= -RT \ln \kappa_s^\circ$$

$$\Rightarrow \kappa_s^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_s^\circ}{RT}\right) = 1,6 \cdot 10^{-27}$$

$$Q_s = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} = P_{H_2O}^2 \quad \uparrow P_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

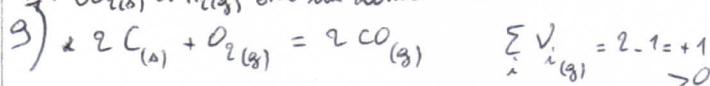
$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_s}{\kappa^\circ} \text{ or réduction possible si } \Delta_r G < 0 \\ \Rightarrow \kappa^\circ > Q_s$$

$$\Rightarrow P_{H_2O} < \sqrt{\kappa_s^\circ}$$

$$\Rightarrow P_{H_2O} < 5 \cdot 10^{-14} \text{ bar} \quad \Leftarrow 1 \text{ bar}$$

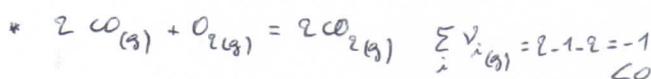
\Rightarrow ça ne semble pas réalisable !

Q: $UO_2(s)$ et $H_2(g)$ ont un domaine commun !



\Rightarrow le degrés de liberté augmente dans le sens 1

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0 \quad \Rightarrow \text{pente} = (-\Delta_r S^\circ) < 0 \quad \underline{\text{OK}}$$

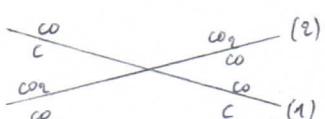


\Rightarrow le degrés de liberté diminue dans le sens 1

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0 \quad \Rightarrow \text{pente} > 0 \quad \underline{\text{OK}}$$

$$* \quad \Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ \Rightarrow -222 - 0,173T = -566 + 0,173T$$

$$\text{pour } T = 377 \text{ K}$$



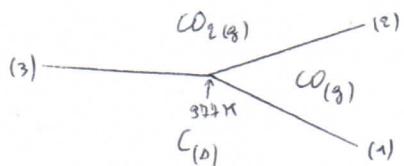
\Rightarrow pour $T < 377 \text{ K}$, CO se dissout

\Rightarrow il faut s'intéresser au couple CO_2/C



$$(3) = \frac{(1)+(2)}{2} \Rightarrow \Delta_r G_3^\circ = \frac{\Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_3^\circ(T) = -394 - 0,003T \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

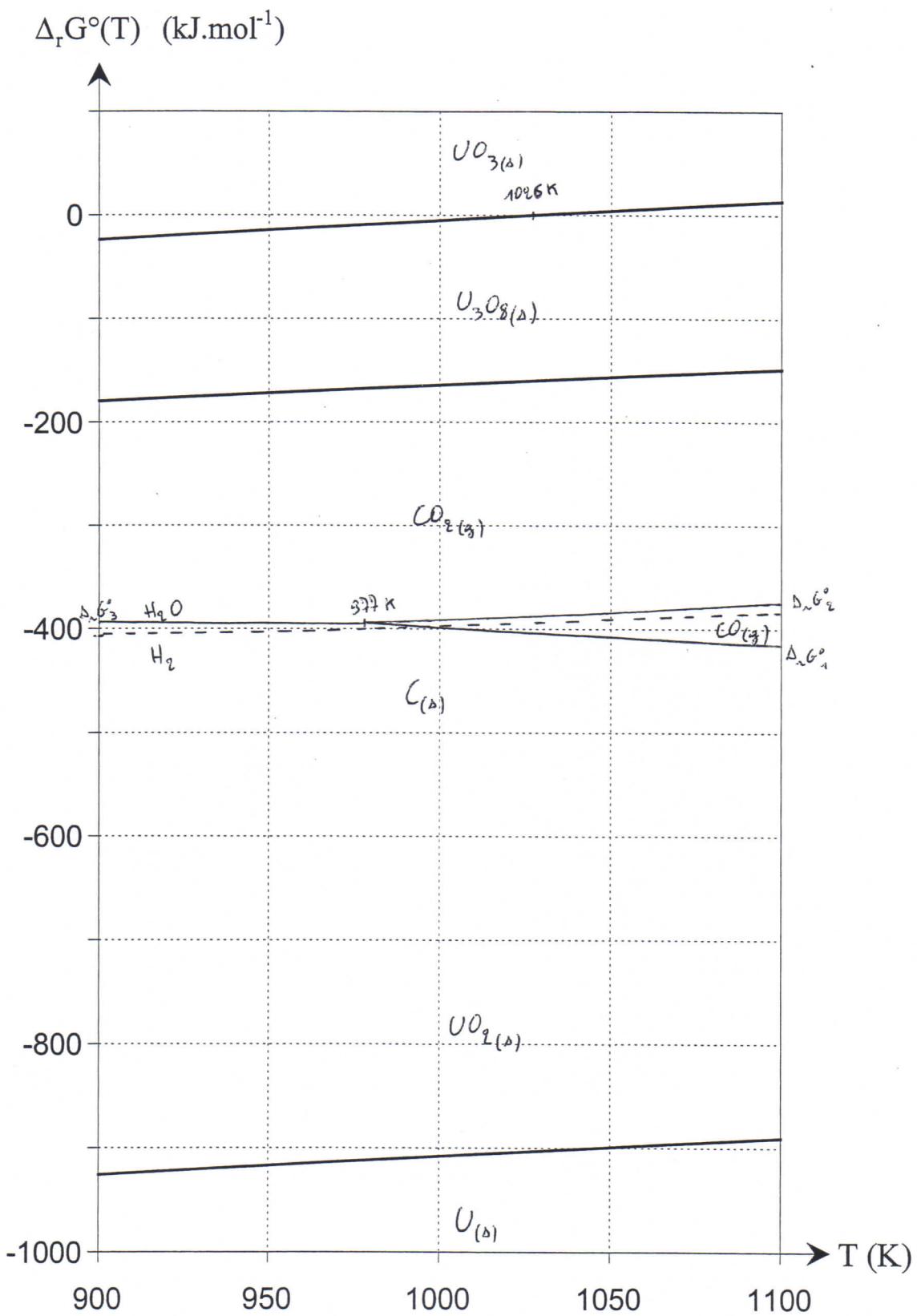


10) Les diagrammes d'Ellingham du carbone et de l'hydrogène sont très proches (dans le domaine d'existence de $UO_2(s)$) .

\Rightarrow il n'y a pas d'intérêt supplémentaire à utiliser du carbone graphite ou du CO par rapport à H_2 , sinon le fait que le charbon est bon marché.

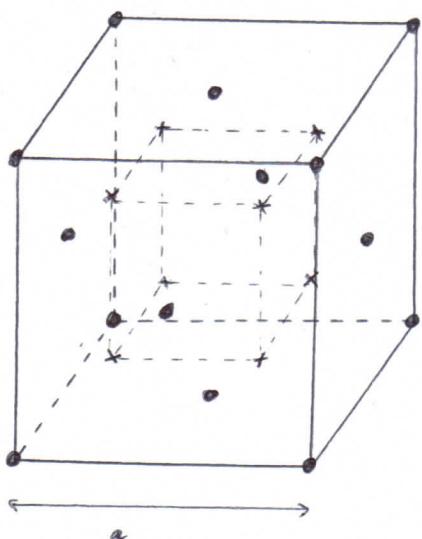
Le dihydrogène est même peut-être plus efficace, car c'est un gaz (contrairement à $C(s)$). Les cinétiques (vitesses) de réaction seront donc plus élevées avec H_2 qu'avec $C(s)$, pour réduire les oxydes d'uranium.

Annexe I : Diagramme d'Ellingham de l'uranium



II) Cristallochimie de l'uraninite UO_2 :

1)



* U^{4+} : sommets du cube + centre de chaque face

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$$

$\Rightarrow 4 \text{ U}^{4+}$ par maille

* O^{2-} : 8 sites tétraédriques (centres de 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$)

$\Rightarrow 8 \text{ O}^{2-}$ par maille

$$\Rightarrow 4 (\text{U}^{4+}, 2\text{O}^{2-}) = 4 \text{ motifs par maille}$$

Rq: électronégativité OK!

$$(4\Theta + 2 \times 2\Theta = 0)$$

* coordination cation/anion = 8 (un ion au sommet du cube est entouré de 8 sites tétraédriques).

* coordination anion/cation = 4 (les anions qui occupent les sites tétraédriques sont au contact des 4 cations qui forment le site tétraédrique).

2) distance entre un ion Θ et un ion Θ = $r_+ + r_-$

$$= \frac{1}{4} \text{ diagonale du cube}$$

\uparrow
contact cation-anion

$$\Rightarrow r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\Rightarrow a = \frac{4(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} = \frac{4(100 + 140)}{\sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow a = 554 \text{ pm}$$

* compacité $\varphi = \frac{\text{Volume par atomes}}{\text{V maille}}$

$$\varphi = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_+^3 + 8 \times \frac{4}{3}\pi r_-^3}{a^3} = 0,638 = \varphi$$

* masse volumique $\mu = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$

$$\mu = \frac{4m_U + 8m_O}{a^3} = \frac{4\pi_U + 8\pi_O}{M_a a^3}$$

$$\mu = 10,5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

3) Il doit y avoir :

$$* \text{ contact cation-anion} \Rightarrow r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$* \text{ non contact anion-anion} \Rightarrow 2r_- \leq \frac{a}{2}$$

$$\Rightarrow 2r_- \leq \frac{4(r_+ + r_-)}{2\sqrt{3}} \Rightarrow \sqrt{3}r_- \leq r_+ + r_-$$

$$\Rightarrow \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

$$\text{ici, } \frac{r_+}{r_-} = \frac{100}{140} = 0,714 < 0,732$$

\Rightarrow instable !

4) Dans le mécanisme II, les ions O^{2-} peuvent se placer dans les sites octaédriques de la maille cfc.

\Rightarrow 1 au centre du cube + milieu de chaque arête

$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites par maille.}$$

$$5) d = 11,0 > d_{\text{UO}_2} = 10,5 \quad (\mu = 10,5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3})$$

\Rightarrow il y a donc des ions en plus par rapport à la structure stochiométrique \Rightarrow formule UO_{2+y} et mécanisme II

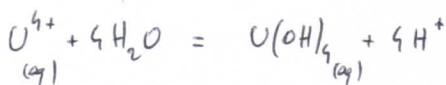
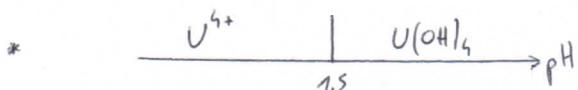
III) U manium en solution aqueuse diluée :

- 1) * espèces à prendre en compte : U^{4+} , $U(OH)_4$, UO_2^{2+} ,
 UO_2^{2+} , $UO_2(OH)_2$, $UO_2(OH)_3^-$

* nombre d'oxydation de l'uranium dans :

- U^{4+} , $U(OH)_4$: +IV
- UO_2^+ : +V
- UO_2^{2+} , $UO_2(OH)_2$, $UO_2(OH)_3^-$: +VI

* Quand le pH augmente, il y a plus de OH^- , donc la forme qui prédomine contient OH^- de plus en plus.



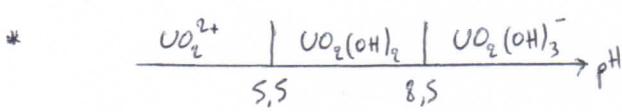
$$\beta_4 = \frac{[U(OH)_4][H^+]^4}{[U^{4+}]^4 H_2O} = 10^{-6,0}$$

1 (admet)

or sur la frontière : $[U^{4+}] = [U(OH)_4] = \frac{c_0}{2}$

$$\Rightarrow [H^+]^4 = 10^{-6,0} \Rightarrow [H^+] = 10^{-1,5}$$

$$\boxed{pH = 1,5}$$



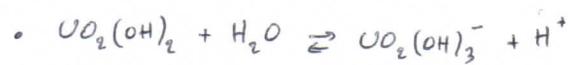
$$\beta_2 = \frac{[UO_2(OH)_2][H^+]^2}{[UO_2^{2+}]^2 H_2O} = 10^{-11,0}$$

1 (admet)

or sur la frontière : $[UO_2(OH)_2] = [UO_2^{2+}] = \frac{c_0}{2}$

$$\Rightarrow [H^+]^2 = 10^{-11,0} \Rightarrow [H^+] = 10^{-5,5}$$

$$\boxed{pH = 5,5}$$



$$K = \frac{[UO_2(OH)_3^-][H^+]}{[UO_2(OH)_2]}$$

$$= \frac{[UO_2(OH)_3^-][H^+]^3}{[UO_2^{2+}]} \cdot \frac{[UO_2^{2+}]}{[UO_2(OH)_2][H^+]^2}$$

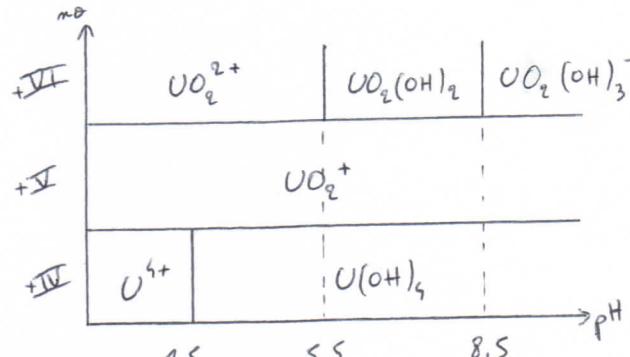
$$= \beta_3 \times \frac{1}{\beta_2} = \frac{\beta_3}{\beta_2} = \frac{10^{-13,5}}{10^{-11,0}} = 10^{-8,5}$$

$$\Rightarrow 10^{-8,5} = \frac{[UO_2(OH)_3^-][H^+]}{[UO_2(OH)_2]}$$

or sur la frontière : $[UO_2(OH)_3^-] = [UO_2(OH)_2] = \frac{c_0}{2}$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-8,5} \Rightarrow \boxed{pH = 8,5}$$

D'où le diagramme :



2) Quand le nombre d'oxydation \nearrow , $E \nearrow$.

$$\Rightarrow 1: U(OH)_4(aq)$$

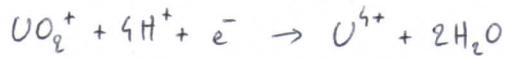
$$2: U^{4+}(aq)$$

$$3: UO_2^+(aq)$$

$$4: UO_2^{2+}(aq)$$

$$5: UO_2(OH)_2(aq)$$

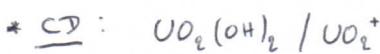
$$6: UO_2(OH)_3^-(aq)$$



$$E = E^\circ (\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}) + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{UO}_2^+] [\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]}$$

or sur la frontière: $[\text{UO}_2^+] = [\text{U}^{4+}] = \frac{c_0}{2}$

$$\Rightarrow E = 0,37 - 0,24 \text{ pH} \quad \text{en V}$$



$$E = E^\circ (\text{UO}_2(\text{OH})_2) + \frac{0,060}{1} \log \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})_2] [\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^+]}$$

or sur la frontière: $[\text{UO}_2(\text{OH})_2] = [\text{UO}_2^+] = \frac{c_0}{2}$

$$\Rightarrow E = E^\circ (\text{UO}_2(\text{OH})_2) - 0,12 \text{ pH}$$



$$(1) = (2) - (3)$$

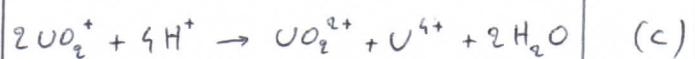
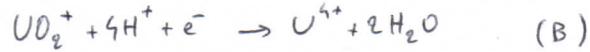
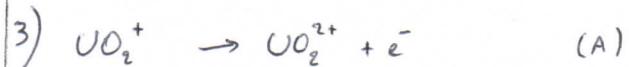
$$\Rightarrow \Delta_n G_1^\circ = \Delta_n G_2^\circ - \Delta_n G_3^\circ$$

$$\Rightarrow -1 \ln E^\circ (\text{UO}_2(\text{OH})_2 / \text{UO}_2^+) = -\ln E^\circ (\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+) \\ - (-RT \ln \beta_2)$$

↑
loi d'action des masses

$$\Rightarrow E^\circ (\text{UO}_2(\text{OH})_2 / \text{UO}_2^+) = E^\circ (\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+) - \frac{RT}{\ln} \ln \beta_2 \\ = E^\circ (\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+) - 0,060 \log \beta_2 \\ = 0,19 - 0,060 \times (-11) = 0,85 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E = 0,85 - 0,12 \text{ pH} \quad \text{en V}$$



On a dissociation de UO_2^+ en UO_2^{2+} et U^{4+} .

$$(\text{C}) = (\text{A}) + (\text{B}) \Rightarrow \Delta_n G_c^\circ = \Delta_n G_A^\circ + \Delta_n G_B^\circ$$

D'après la loi d'action des masses:

$$-RT \ln K^\circ = +1 \ln E^\circ (\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+) + (-1 \ln E^\circ (\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}))$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{\ln} \ln K^\circ = 0,060 \log K^\circ = E^\circ (\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}) - E^\circ (\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+)$$

$$\Rightarrow K^\circ = 10^{\frac{E^\circ (\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}) - E^\circ (\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+)}{0,060}}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{0,37 - 0,19}{0,060}} = 10^{3,0} \Rightarrow K^\circ = 10^{3,0}$$

Annexe II : Diagramme potentiel-pH de l'uranium

