

**DEVOIR SURVEILLE n° 4**

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**AVERTISSEMENT**

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

**L'usage de calculatrice est interdit pour les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> problèmes, et autorisé pour le 3<sup>ème</sup> problème.**

Il est interdit d'arrêter de composer avant 17h00.

Vous devez traiter les 3 problèmes sur 3 copies différentes.

Si vous choisissez de ne pas traiter l'un des problèmes, vous devez tout de même me rendre une copie « blanche ».

	Barème	Ramassé à
Premier problème	20 %	14h00
Deuxième problème	30 %	15h00
Troisième problème	50 %	17h00

Le 1<sup>er</sup> problème est à traiter à partir de 13h00 (ramassé à 14h00).

Vous pouvez commencer le 2<sup>ème</sup> problème avant 14h00. Il sera ramassé à 15h00.

Interdiction de commencer le 3<sup>ème</sup> problème avant 15h00.

**PREMIER PROBLEME :** Dosage redox d'un mélange cobalt (II) / fer (II) (d'après banque PT 2004)

L'usage de calculatrice est interdit pour ce problème.

Toutes les données nécessaires sont regroupées en fin de problème.

On réalise deux dosages d'une solution  $S_0$  contenant des ions  $Co^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , de concentrations  $C_{Co}$  et  $C_{Fe}$ . Le protocole expérimental est le suivant :

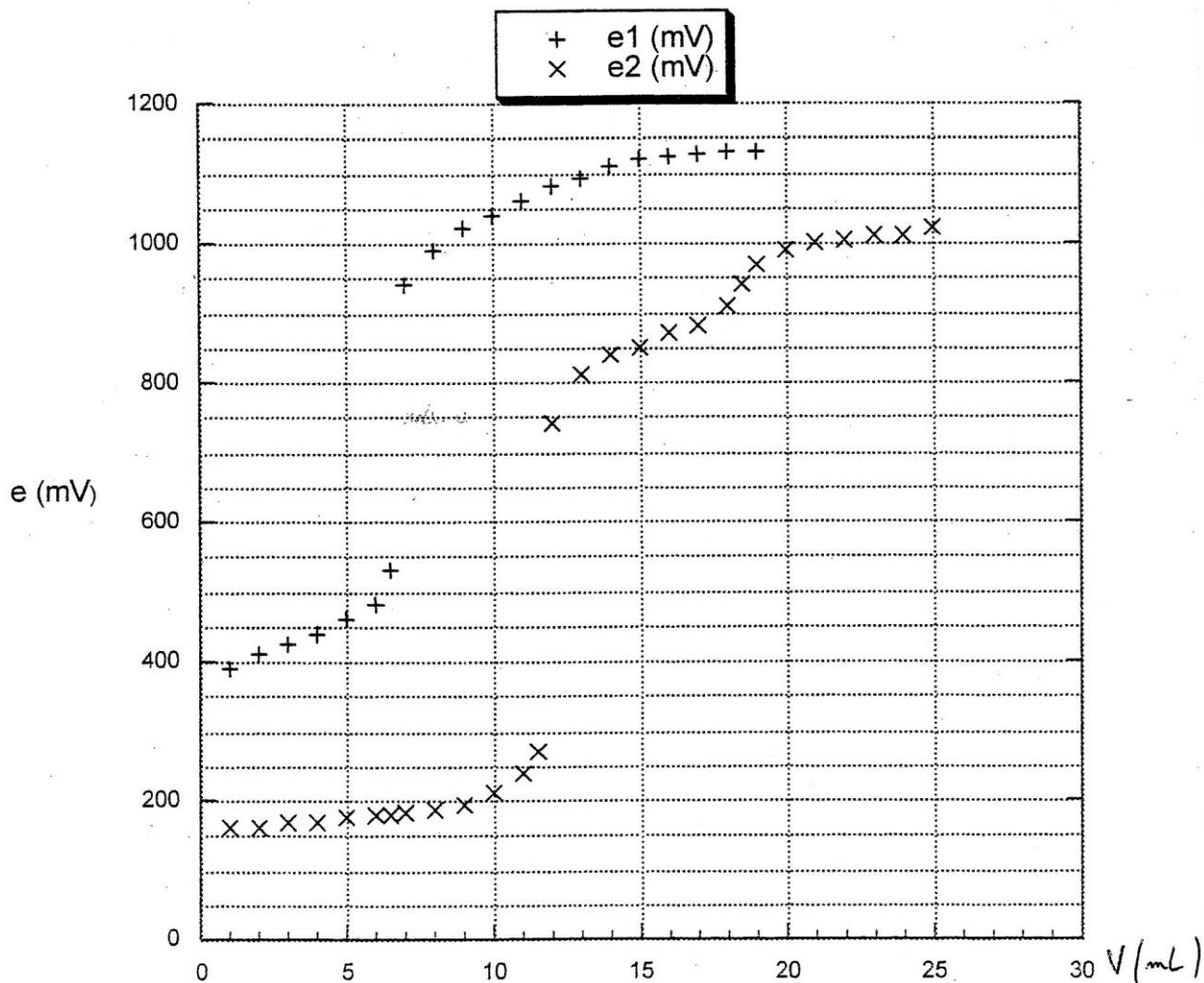
**Premier dosage :**

Placer dans un bécher, 20 mL de la solution  $S_0$ ; ajouter 30 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Mettre en place une électrode de platine et une électrode au calomel saturé, reliées au potentiomètre. Réaliser le dosage du mélange par une solution de cérium  $Ce^{4+}$  à la concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Tracer  $e_1 = f(v)$ , où  $v$  représente le volume de la solution de cérium versé et  $e_1$  la ddp mesurée.

**Second dosage :**

Placer dans un bécher 20 mL de la solution  $S_0$ ; ajouter 30 mL d'eau puis 0,20 g d'orthophénantroline. Mettre en place les électrodes. Réaliser le dosage du mélange par la solution de cérium  $Ce^{4+}$ . Tracer la courbe  $e_2 = f(v)$ .

Les deux courbes de dosage obtenues sont représentées ci-dessous.



## 1) Etude du premier dosage

- Préciser le rôle de chacune des deux électrodes. Que représente la grandeur  $e$  mesurée ?
- Déterminer le pH de précipitation des hydroxydes de fer (II) et de fer (III). On supposera, pour cette question, que la concentration de chaque ion métallique est  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ajouté dans ce premier dosage ?
- Ecrire les équations-bilans des réactions de dosage possibles. Calculer leurs constantes d'équilibre. En déduire l'ion dosé ici.
- Quelle est alors la concentration de cet ion dans la solution de départ ?
- Retrouver, à partir de points convenablement choisis sur la courbe de dosage, les potentiels standard des couples intervenant.

## 2) Etude du deuxième dosage

L'orthophénantroline, représentée ci-dessous et notée « ophen » par la suite, forme les complexes stables :

- $(\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}, \text{Fe}(\text{ophen})_3^{3+})$  avec les ions du fer ;
- $(\text{Co}(\text{ophen})_3^{2+}, \text{Co}(\text{ophen})_3^{3+})$  avec les ions du cobalt.

Orthophénantroline :



- Etude préliminaire :
  - On dissout  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'orthophénantroline dans 1,0 L d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
Calculer la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à l'équilibre.  
En déduire alors le nouveau pH de précipitation de l'hydroxyde de fer (II).
  - Quelles sont les propriétés acido-basiques de l'orthophénantroline ?
- Expliquer pourquoi on ne se place pas ici en milieu acide.
- Déterminer la nature des ions dosés et attribuer à chaque partie de la courbe les réactions de dosage (reproduire rapidement la courbe), en comparant la différence  $(V_{E2} - V_{E1})$  des deux volumes d'équivalence du second dosage, au volume d'équivalence du premier dosage.
- Pourquoi a-t-on dosé les deux ions, dans ce second dosage ? On justifiera la réponse en déduisant de la seconde courbe de dosage les potentiels standard des couples complexés.
- Déterminer alors la concentration du deuxième ion dans la solution initiale.
- Indiquer quel est le complexe du cobalt le plus stable ; on justifiera la réponse de façon détaillée.

## DONNÉES NUMÉRIQUES

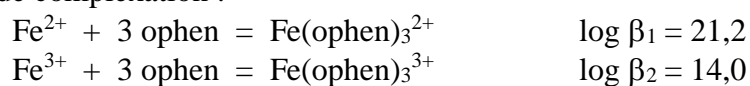
- Potentiels standard à pH = 0 :

couples	Ce <sup>4+</sup> / Ce <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> / Co <sup>2+</sup>
E° (V)	1,44	0,68 (en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,84

- $\frac{RT}{F} \ln(X) = 0,060 \log(X)$  en Volts à 25 °C

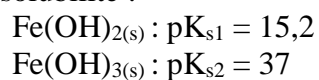
- Potentiel de l'électrode au calomel saturé : E (E.C.S.) = 0,245 V

- Constantes de complexation :



- pK<sub>a</sub> du couple (ophenH<sup>+</sup> / ophen) = 5

- Produits de solubilité :



- $\left(\frac{10^{-24,2}}{27}\right)^{0,25} = 10^{-6,4}$

## DEUXIEME PROBLEME : A propos du cuivre (d'après Mines-Ponts PSI 2007)

*L'usage de calculatrice est interdit pour ce problème.*

**Toutes les données nécessaires sont regroupées en fin de problème.**

### I) L'atome de cuivre et ses ions

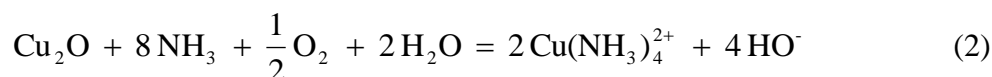
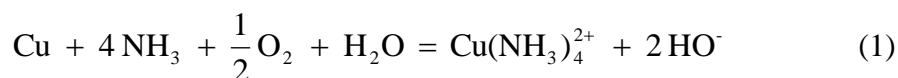
*Le cuivre est l'élément de numéro atomique  $Z = 29$ .*

- 1) Donner la configuration électronique attendue, d'après les règles de Klechkowski et de Hund et le principe d'exclusion de Pauli, de l'atome de cuivre dans son état fondamental.
- 2) En fait, cet atome constitue une exception à la règle de Klechkowski : le niveau 4s n'est peuplé que d'un électron. Proposer une explication.
- 3) Prévoir la configuration électronique des ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans leur état fondamental. Les énergies de première et de seconde ionisation (énergies à fournir pour arracher un électron) du cuivre sont respectivement 7,7 eV/at et 20,2 eV/at. Commenter l'écart entre ces valeurs. Le cuivre est-il un élément de transition ? Justifier la réponse.

### II) Hydrométallurgie du cuivre

*La première étape de l'élaboration du cuivre par hydrométallurgie est une lixiviation acide ou basique, qui permet de solubiliser le cuivre.*

*Dans le cas d'une lixiviation ammoniacale, les processus chimiques peuvent être modélisés par les équations suivantes :*



Par souci de simplicité, les ions  $\text{X}^{p\pm}$  représentent les espèces  $\text{X}_{\text{aq}}^{p\pm}$  solvatées par l'eau.

- 4) Quels sont les rôles respectifs joués par l'ammoniac et par le dioxygène ?

*Nous allons établir le diagramme  $E = f(\text{pNH}_3)$ , avec  $\text{pNH}_3 = -\log([\text{NH}_3]/c^0)$  qui permet de définir les conditions de lixiviation ( $c^0$  représente la concentration standard, égale à 1,000 mol.L<sup>-1</sup>).*

- 5) Les ions  $\text{Cu}^+$  sont-ils stables en solution aqueuse à  $\text{pH} = 0$ , en l'absence d'ammoniac ? Justifier qualitativement la réponse. Déterminer la valeur du potentiel standard  $E_3^0$  du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

*Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  forment avec  $\text{NH}_3$  plusieurs complexes dont la formule peut s'écrire  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}$ ,  $p$  étant un entier tel que  $1 \leq p \leq 4$ .*

*Les ions  $\text{Cu}^+$  forment avec  $\text{NH}_3$  le complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ .*

6) A l'aide des données fournies à la fin de l'énoncé, calculer les valeurs des constantes de formation successives  $K_{p-1,p}$  pour les équations :



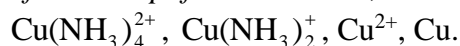
En déduire le diagramme de prédominance des espèces en fonction de  $\text{pNH}_3$ .

On donne les valeurs des potentiels standard  $E_4^\circ$  du couple  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}(0)$  et  $E_6^\circ$  du couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  :

$$E_4^\circ = -0,15 \text{ V} \text{ et } E_6^\circ = 0,82 \text{ V.}$$

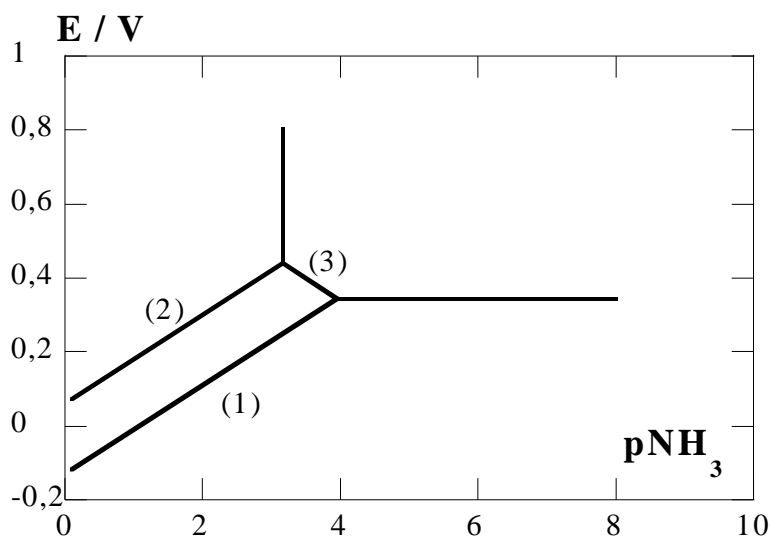
7) Calculer le potentiel standard  $E_5^\circ$  du couple redox  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Afin de simplifier les calculs, on ne considérera dans la suite que les espèces suivantes :



8) Justifier cette simplification.

9) Reproduire l'allure du diagramme potentiel- $\text{pNH}_3$  représenté ci-dessous pour une concentration totale en cuivre égale à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  en indiquant les domaines de prédominance des différentes espèces du cuivre.



10) Etablir par le calcul les pentes des frontières (1), (2) et (3).

11) Calculer la valeur du potentiel du couple  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  dans les conditions suivantes :  $P(\text{O}_2) = P^\circ$  et  $P(\text{NH}_3) = 0$ , ce qui correspond approximativement à un pH égal à 11. Conclure sur la faisabilité du processus de lixiviation.

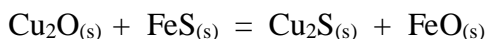
On peut obtenir les ions cuivre en solution. Ceux-ci sont ensuite extraits par un solvant ou par électroextraction. Enfin une étape de cémentation permet de récupérer le cuivre sous forme métallique.

### III) Pyroméallurgie du cuivre

La première étape du procédé d'élaboration du cuivre par pyroméallurgie consiste à concentrer le minerai, par des procédés de flottation.

La seconde étape consiste à faire fondre dans un four tous les composants à une température suffisante pour obtenir deux phases liquides : c'est la « fusion pour matte ». On obtient alors une phase - la matte - mélange de sulfures fondus de cuivre et d'éléments chalcophiles (Ni, Co, Pb...). Le fer et les éléments de la gangue sont rejetés dans les scories.

Au cours des opérations intervient la transformation modélisée par l'équation de réaction suivante, entre espèces solides **non miscibles** :



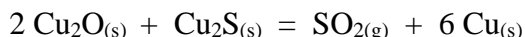
12) Déterminer la température minimale à partir de laquelle un système constitué des 4 solides évolue dans le sens direct. Dans ces conditions, quel est l'état final ? On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

**La dernière étape permet l'obtention du cuivre métallique.**

Cette opération s'appelle la « conversion de la matte ». Elle se réalise en y insufflant du dioxygène.

13) Ecrire l'équation de la réaction entre  $\text{Cu}_2\text{S}$  et le dioxygène gazeux, conduisant à l'obtention du cuivre métallique. Proposer une application industrielle du co-produit gazeux obtenu.

La matte peut encore contenir un peu d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qui réagit avec  $\text{Cu}_2\text{S}$  pour former du cuivre selon l'équation :



14) Définir et calculer la variance d'un système contenant  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{Cu}$  à l'équilibre chimique. Commenter la valeur obtenue. On précise que les 3 solides sont non miscibles.

On obtient ainsi le cuivre métallique sous forme de blister. Ce dernier est coulé dans un four pour obtenir des plaques ou des lingots devant être ensuite raffinés.

**Analyse de la pureté du métal obtenu**

L'acide nitrique concentré réagit violemment avec le cuivre et provoque un dégagement de monoxyde d'azote gazeux  $\text{NO}$ .

15) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en jeu.

16) On fait réagir une masse  $m = 0,18 \text{ g}$  de cuivre non raffiné avec un excès d'acide nitrique. On récupère un volume  $V = 0,040 \text{ dm}^3$  de gaz, à  $T = 300 \text{ K}$  sous une pression de  $1,0 \text{ bar}$ . En admettant que le gaz est produit uniquement par la réaction avec le cuivre et que ce dernier est entièrement consommé, calculer la valeur de la fraction massique du cuivre dans le solide impur. On supposera que le gaz obtenu a un comportement de gaz parfait.

## DONNÉES NUMÉRIQUES

$$\frac{R T}{F} \ln(10) = 0,060 \text{ V à } 25 \text{ °C}$$

Potentiels standard à pH = 0 :

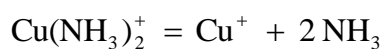
Couple	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> /Cu	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
E° / V	0,16	0,52	1,23

Un complexe est l'association d'un cation métallique et d'un ligand.

Constantes de dissociation globales K<sub>d,n</sub> des complexes cuivre(II) / ammoniac Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2+</sup>, associées aux réactions : Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2+</sup> = Cu<sup>2+</sup> + n NH<sub>3</sub>

n	1	2	3	4
pK <sub>d,n</sub> = - log K <sub>d,n</sub>	4,1	7,6	10,5	12,6

Constante de dissociation globale du complexe cuivre(I) / ammoniac Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, associée à la réaction :



$$pK'_{d,2} = - \log K'_{d,2} = 10,8$$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard, à T=298 K :

	Cu <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	Cu <sub>2</sub> S <sub>(s)</sub>	FeO <sub>(s)</sub>	FeS <sub>(s)</sub>
Δ <sub>f</sub> H° / kJ.mol <sup>-1</sup>	- 169	- 80	- 164	- 100
S° <sub>m</sub> / J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	93	121	59	60

Masses molaires :

Élément	Cu	C	Au	O	H
M / g.mol <sup>-1</sup>	64	12	197	16	1

La pression standard vaut P° = 1,000 bar = 1,000.10<sup>5</sup> Pa.

Pour simplifier les calculs, on prendra la constante des gaz parfaits R = 8,0 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.



## TROISIEME PROBLEME : Chimie : A propos de l'uranium (d'après CCP PC 2007)

*L'usage de calculatrice est autorisé pour ce problème.*

*Toutes les données nécessaires sont regroupées en fin de problème.*

L'uranium, élément radioactif naturel qui tire son nom de la planète Uranus, fut découvert en Allemagne par Martin Heinrich Klaproth en 1789. Cet élément, assez répandu, est notamment présent dans 5 % des minéraux connus et il représente quelques parties par million de la composition de la croûte terrestre. Il est utilisé depuis longtemps par l'homme : il a pu par exemple être employé pendant des siècles comme pigment dans les verres. Cependant, c'est surtout depuis la découverte de la radioactivité à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle puis la maîtrise par l'homme des réactions nucléaires au cours de la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle que l'uranium est devenu un élément stratégique, tant du point de vue économique, politique qu'écologique. Ainsi, aujourd'hui, la réaction nucléaire de fission de l'uranium fournit près de 20 % de la production d'électricité dans le monde. Avec plus de 80 % de son électricité produite par voie nucléaire, la France se situe au premier rang mondial. Cette situation résulte de choix économiques faits dans les années 1970 et a contribué à faire de la France l'un des pays phares dans le domaine de la recherche nucléaire.

Le problème qui suit se propose d'explorer certains aspects de la chimie de l'uranium qui se révèle être l'une des plus riches connues.

### D) Les principaux minerais d'uranium

L'uranium fait partie des actinides qui constituent le groupe IIIB de la classification périodique. Il est présent à l'état naturel sous deux formes isotopiques,  $^{235}_{92}\text{U}$  et  $^{238}_{92}\text{U}$ , dont les abondances sont respectivement 0,72 % et 99,28 %.

L'amont du cycle électronucléaire fait intervenir de nombreuses étapes depuis l'extraction de minerais riches en uranium comme la pechblende  $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$ , le raffinage de l'uranium, son enrichissement en isotope fissile  $^{235}_{92}\text{U}$  et sa conversion en combustible uraninite  $\text{UO}_{2(s)}$ .

- 1) Préciser ce qui distingue les deux isotopes naturels de l'uranium.  
Peut-on les différencier de part leurs propriétés chimiques ?
- 2) Donner la configuration électronique de l'uranium prévue d'après la règle empirique de Klechkowski.  
En déduire le nombre d'électrons de valence et le nombre d'oxydation maximal de l'uranium.
- 3) Les oxydes d'uranium considérés par la suite sont :  $\text{UO}_{2(s)}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$  et  $\text{UO}_{3(s)}$ .  
Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans chacun de ces oxydes ? On considèrera  $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$  comme un oxyde mixte décrit à partir des deux autres, dont on précisera les proportions.
- 4) A partir des données thermodynamiques fournies, calculer les droites d'Ellingham (courbes  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température T) relatives aux couples  $\text{UO}_{3(s)}/\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}/\text{UO}_{2(s)}$  et  $\text{UO}_{2(s)}/\text{U}_{(s)}$  en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, et en prenant un **coefficient stoechiométrique égal à - 1 pour le dioxygène gazeux**. Reproduire sur la copie l'allure du diagramme fourni en **annexe I** en indiquant les domaines d'existence de chaque phase solide. On montrera pour cela que le domaine de stabilité de l'oxydant se situe au-dessus de la courbe, et que le domaine de stabilité du réducteur se situe en dessous de la courbe.
- 5) Déduire graphiquement ce qui se passe, en fonction de la température, si on chauffe de l'uraninite  $\text{UO}_{2(s)}$  sous une pression de dioxygène de 1 bar jusqu'à 1100 K.

- 6) On envisage la possibilité de réduire les oxydes d'uranium par le dihydrogène.  
Le dihydrogène peut être produit par conversion du méthane selon la réaction :



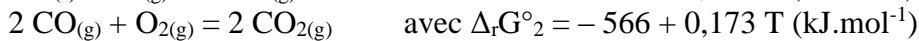
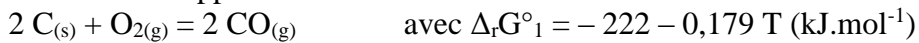
Partant d'un mélange équimolaire de  $\text{CH}_{4(g)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ , calculer la proportion  $\eta$  de méthane transformée à l'équilibre pour  $T = 1000 \text{ K}$  sous une pression  $P$  de 1,0 bar.

- 7) Calculer la droite d'Ellingham relative au couple  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ , en prenant un **coefficient stoechiométrique égal à -1 pour le dioxygène gazeux**. La placer sur le diagramme reproduit à la question 4).

En déduire la phase solide obtenue à l'équilibre quand on soumet  $\text{UO}_{3(s)}$  à un mélange  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$  tel que  $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$  en excès à 1000 K. Pourquoi la pression partielle de dioxygène n'est-elle alors pas quelconque ?

- 8) Ecrire l'équation de réduction de l'uraninite  $\text{UO}_{2(s)}$  en uranium métal. Donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction et en déduire quelle doit être la pression maximale de vapeur d'eau contenue dans le dihydrogène à une pression partielle  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$  à 1000 K pour permettre cette réduction. Est-ce réalisable ?

- 9) On souhaite comparer le pouvoir réducteur du dihydrogène à ceux du carbone graphite et du monoxyde de carbone. On rappelle :



Justifier le signe des pentes des droites d'Ellingham correspondant aux équilibres précédents. Construire sur l'annexe 1, le diagramme d'Ellingham relatif aux espèces  $\text{C}_{(s)}$ ,  $\text{CO}_{(g)}$  et  $\text{CO}_{2(g)}$  à partir des données précédentes sur le domaine de température [900 K ; 1100 K]. Préciser les domaines de prédominance et les couples à considérer en fonction de la température.

- 10) Reporter sur le diagramme précédent les données relatives au couple  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$  étudié à la question 7). Utiliser ce diagramme pour comparer le pouvoir réducteur du dihydrogène à ceux du carbone graphite et du monoxyde de carbone.

Est-ce que le carbone graphite ou le monoxyde de carbone présenterait un intérêt supplémentaire par rapport au dihydrogène quant aux possibilités de réduction des oxydes d'uranium ? Leurs voyez-vous un inconvénient ?

## II) Cristallochimie de l'uraninite $\text{UO}_2$

L'uraninite  $\text{UO}_2$  est l'oxyde d'uranium cristallin qui sert de combustible de base à la plupart des centrales électronucléaires actuelles. Les rayons ioniques de l'ion uranium et de l'ion oxygène sont respectivement de 100 pm et 140 pm pour ce solide.

- 1) Dans l'uraninite, les cations forment un réseau cubique faces centrées de paramètre de maille  $a$  où les anions occupent l'ensemble des sites interstitiels tétraédriques.

Représenter la maille de l'uraninite.

Donner le nombre de motifs par maille, et les coordinences cation/anion et anion/cation (nombre des plus proches voisins de signe contraire).

- 2) Calculer la distance entre deux ions de signes opposés plus proches voisins en fonction du paramètre de maille  $a$ , dans le cadre d'un modèle ionique (on supposera que dans les cristaux ioniques, les anions sont en contact avec les cations).

En déduire la valeur du paramètre de maille, la compacité de la structure et la masse volumique de l'uraninite  $\text{UO}_2$ .

3) Déterminer l'inégalité générale que doit *a priori* satisfaire le rapport  $r_+/r_-$  des rayons ioniques respectifs du cation et de l'anion pour assurer la stabilité du type de structure adoptée par l'uraninite. On pourra étudier les contacts éventuels entre ions.  
Conclure si la stabilité d'une telle structure était prévisible pour l'uraninite.

4) L'uraninite est en réalité un composé non stœchiométrique, c'est-à-dire que sa composition s'écarte de celle idéale de l'uraninite  $UO_2$ . Cet écart à la stœchiométrie peut *a priori* s'interpréter selon deux mécanismes :

- Mécanisme I : présence de lacunes d'uranium dans leur disposition cubique faces centrées ayant pour conséquence un défaut d'uranium alors que le sous-réseau des ions oxygène reste intact. Ce mécanisme conduit à une formule chimique du type  $U_{1-x}O_2$ .
- Mécanisme II : insertion supplémentaire d'ions oxygène occupant les sites interstitiels disponibles laissés par les ions uranium dont la disposition reste inchangée par rapport à la structure idéale  $UO_2$  étudiée précédemment. Ce mécanisme conduit à une formule chimique du type  $UO_{2+y}$ .

Dans le cas du mécanisme II, quelle est la localisation et le nombre par maille des sites interstitiels susceptibles d'être occupés par les ions oxygène excédentaires ?

5) On considère en première approximation que le paramètre de maille de l'uraninite non stœchiométrique ne varie pas.

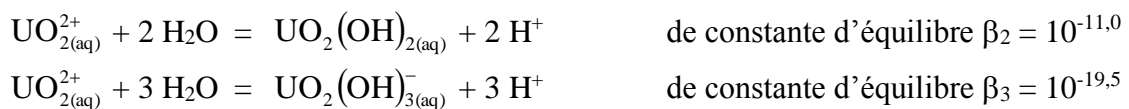
Quel est le mécanisme de non stœchiométrie effectivement adopté par un tel composé sachant que sa densité est égale à 11,0 ? Justifier. En déduire la formule correspondante de cet oxyde.

### III) L'uranium en solution aqueuse diluée

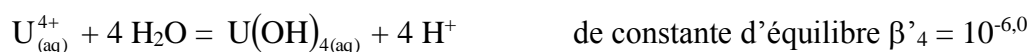
L'évaluation de la radiotoxicité potentielle de l'uranium nécessite de connaître très précisément le comportement de cet élément en solution. En effet, la migration et la mobilité de l'uranium dans la biosphère sont conditionnées d'une part par sa propension à passer en solution, et d'autre part par les espèces qu'il est susceptible de former en fonction de son nombre d'oxydation.

On se propose de décrire dans la suite le comportement en milieu aqueux de l'uranium, en l'absence de ligands complexants autres que les ions hydroxyde, pour une concentration totale en uranium dissous de  $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'espèce aqueuse  $UO_{2(aq)}^{2+}$  peut former par hydrolyse des complexes solubles selon les équations de réaction :



De même l'espèce aqueuse  $U_{(aq)}^{4+}$  est sujette à la réaction d'hydrolyse suivante :



1) On se propose d'établir le diagramme potentiel-pH de l'uranium en se limitant au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Pour cela, on considérera une concentration totale en espèces dissoutes égale à  $c_0$  et, selon le pH et le potentiel, on se limitera toujours à deux formes présentes uniquement. La frontière délimitant les domaines de prédominance correspond à l'équipartition de l'élément entre les deux espèces solubles.

En utilisant les données fournies en fin de problème, donner les espèces à prendre en compte. Quels sont les nombres d'oxydation qui interviennent pour ces différentes espèces ?

Etablir le tableau de prédominance des différentes espèces en solution intervenant pour chaque nombre d'oxydation de l'uranium en fonction du pH. Préciser les valeurs des pH aux frontières verticales.

- 2) Attribuer à chaque domaine du diagramme potentiel-pH fourni en **annexe II** l'espèce prédominante correspondante.  
Calculer, en fonction du pH, les équations des segments de droite correspondant aux frontières [AB] et [CD].
- 3) Ecrire l'équilibre de dismutation de l'espèce  $\text{UO}_2^+$  qui a lieu à pH très acide. Calculer sa constante d'équilibre.

Le diagramme potentiel-pH étudié précédemment permet notamment de déterminer le domaine de stabilité de l'espèce uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  pour des concentrations proches de celles qui pourraient être rencontrées dans des eaux souterraines ayant été en contact avec des colis de déchets radioactifs. En effet, l'espèce uranyle peut facilement se trouver stabilisée sous la forme de complexes, ce qui a pour conséquence d'accroître sa solubilité et de faciliter sa migration jusqu'à une assimilation biologique par des organismes vivants.

## DONNEES NUMERIQUES

Masses molaires atomiques :  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{U}) = 238,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau à 298 K :  $1,00 \text{ kg.dm}^{-3}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :  $N = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Enthalpies molaires standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et entropies molaires standard  $S_m^\circ$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à 298 K :

Composés	$\text{U}_{(s)}$	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$	$\text{UO}_3(s)$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{C}_{(s)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$	0	-1085	-3575	-1224	0	-242	0	0	-111	-394
$S_m^\circ$	50	78	283	97	131	189	205	6	198	214

Potentiels redox standard à 298 K :

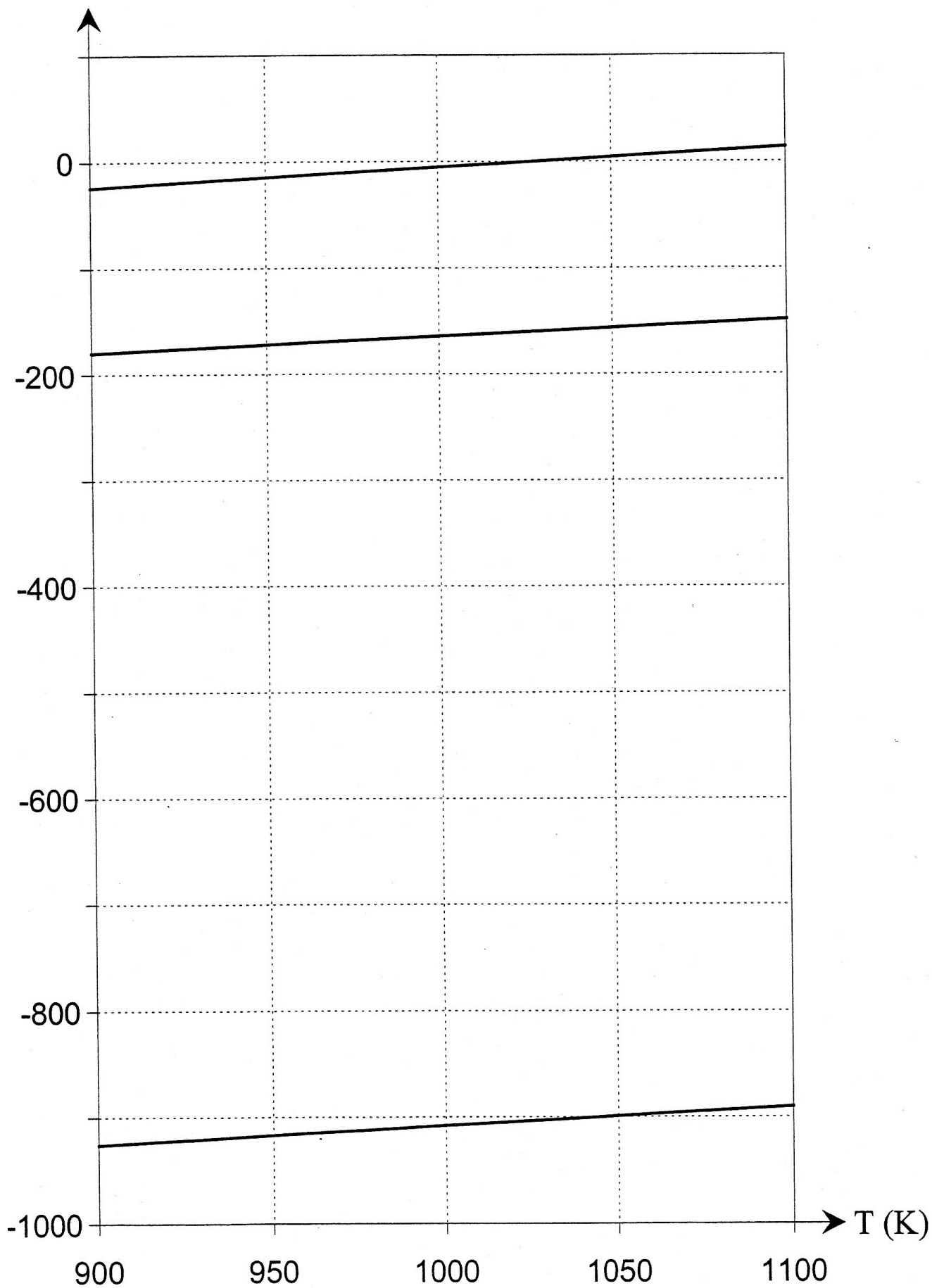
Couple	$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$	$\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$	$\text{UO}_2^+/\text{U}^{4+}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$
$E^\circ \text{ (V)}$	0,28	0,19	0,37	1,23	0

Constante à 298 K :  $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,060 \text{ V}$

Autoprotolyse de l'eau à 298 K :  $2 \text{ H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$       $\text{pK}_e = 14$

Annexe I : Diagramme d'Ellingham de l'uranium

$\Delta_r G^\circ(T)$  (kJ.mol<sup>-1</sup>)



Annexe II : Diagramme potentiel-pH de l'uranium

