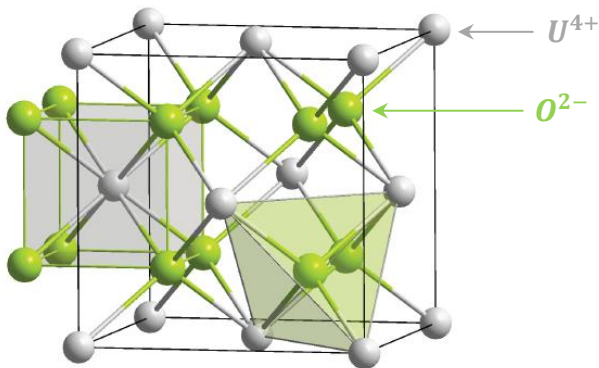


1)  $M_U = 0,9927 * 238 + 0,0072 * 235 + 0,00005 * 234 = 238 \text{ g.mol}^{-1}$  (237,97 g.mol<sup>-1</sup>)

2-5)  $r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3}}{4} a \rightarrow a = 0,53 \text{ nm}$  Le nombre de  $U^{4+}$  est  $4 \left( 8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} \right)$ , celui de  $O^{2-}$  est **8**.



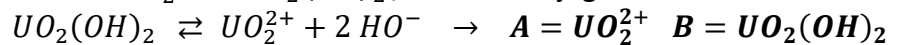
D'après CCS 1 2020

La coordinence entre ions de charge opposée pour  $U^{4+}$  est **8**, celle pour  $O^{2-}$  est **4**.

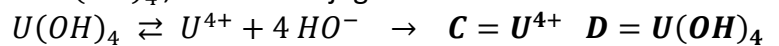
$$C = \frac{4\pi}{3a^3} (4 * r_+^3 + 8 * r_-^3) = 50 \% \quad (54 \%)$$

$$\mu = \frac{(4M_U + 8M_O)}{N_A a^3} = 12 \text{ t.m}^{-3}$$

6) L'uranium est au degré d'oxydation **VI** dans  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2(OH)_2$ , sa base conjuguée.



L'uranium est au degré d'oxydation **IV** dans  $U^{4+}$  et  $U(OH)_4$ , sa base conjuguée.



L'uranium est au degré d'oxydation **III** dans  $U^{3+}$  et **0** dans  $U \rightarrow E = U^{3+} \quad F = U$

Il n'a pas de frontière verticale entre  $U^{3+}$  et sa base conjuguée  $U(OH)_3$  : Celle-ci est instable (dismutation).

7)  $UO_2^{2+} + 2 e^- + 4 H^+ \rightleftharpoons U^{4+} + 2 H_2O \rightarrow E = E^0 + 0,03 \log \left( \frac{[UO_2^{2+}][H^+]^4}{[U^{4+}]} \right) \rightarrow -0,12 \text{ V. upH}^{-1}$

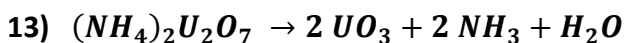
8) Les frontières  $A/B$  et  $C/D$  correspondent à l'apparition des solides :

$$\begin{aligned} [UO_2^{2+}] &= 1 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [HO^-]^2 = 10^{-24} \rightarrow \text{pH} = 2 \\ [U^{4+}] &= 1 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [HO^-]^4 = 10^{-49} \rightarrow \text{pH} = 1,8 \end{aligned}$$

9) On obtient les ions  $U^{4+}$  et  $Cr^{3+}$ , mutuellement stables d'après l'intersection non nulle de leur domaine. Pour la même raison, les ions  $U^{4+}$  et  $Cr^{2+}$  en excès peuvent coexister.

10) Les ions  $Cr^{2+}$  sont oxydés en  $Cr^{3+}$  par le **dioxygène** de l'air.

11-12)  $5 U^{4+} + 2 MnO_4^- + 2 H_2O \rightleftharpoons 5 UO_2^{2+} + 2 Mn^{2+} + 4 H^+ \quad K^0 = 10^{\frac{1,5 - 0,3}{0,006}} = 10^{200} \quad \text{Dosage !}$



14)  $\Delta_r H_1^0 = -326 \text{ kJ.mol}^{-1}$  Réaction exothermique. D'après la loi de Van 't Hoff  $\left( \frac{d \ln K_1^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} \right)$ ,  $K_1^0(T)$  est une fonction décroissante, la formation de  $UO_2$  est favorisée à **basse** température.

15-16)  $\Delta_r S_1^0 = 320 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 = -326.10^3 - 320 T \quad (\text{J.mol}^{-1})$

17)  $K_1^0(T) = \exp \left( -\frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT} \right) \rightarrow K_1^0(900 \text{ K}) = \text{exp}(85) \quad (\text{exp}(82,1) = 4.10^{35}) \quad \text{Réaction très avancée.}$

**18)** On reconnaît nettement sur la figure de droite, les deux pics de vitesse de perte de masse attribués aux deux étapes de la réduction de  $UO_3$  en  $UO_2$  par le carbone. Les pertes de masse maximales théoriques sont atteintes, la vitesse se stabilise à zéro, les réactions sont totales.

La thermodynamique a la main, il n'y a pas de blocage cinétique.

**Le broyage est favorable** car il permet d'augmenter la surface de contact entre les réactifs.

Au contraire, sur la figure de gauche, la perte de masse ne se stabilise pas et les deux pics de vitesse attendus sont bien timides. On assiste à un contrôle cinétique de la réaction.

On peut émettre l'hypothèse que le pic à 550 °C est dû à une réaction de décomposition autonome indépendante du carbone (dégagement de dioxygène ?).

**19)** On sait que  $P^0 = P_{H_2O} + P_{HF} \rightarrow \frac{P^0}{P_{H_2O}} = 1 + x$  donc  $K_2^0 = \frac{P_{H_2O}^2 P^{0^2}}{P_{HF}^4} = \frac{P^{0^2}/P_{H_2O}^2}{x^4} = \frac{(1+x)^2}{x^4} \sim 10^8$

[Il fallait privilégier cette méthode au détriment du calcul de  $\Delta_r G_2^0(200\text{ °C})$  à partir du tableau de valeurs. Ainsi, on s'affranchit de l'approximation d'Ellingham qui induit forcément une erreur.]