



**Agrégation interne de sciences physiques,  
option physique-chimie**

**Chimie**

**Corrigé n°2**

**-1-**

$Z = 92 =$  nombre de protons dans  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$

$\text{UO}_2$  n.o. (U) = IV

$\text{UO}_3$  = VI

$\text{UO}_2\text{SO}_4$  = VI

**-2-**

$\text{U}_3\text{O}_8 : 8 \text{O}^{2-} + 2 \text{U}^{+6} + 1 \text{U}^{4+}$

**-3-**

$\text{UF}_6$  Méthode VSEPR de type  $\text{AX}_6$ . Molécule de forme pyramidale à base carrée.

**-4-**

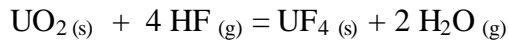
$\text{UO}_2$  : système cubique  $\rightarrow V = a^3$

$?$  =  $\frac{\text{multiplicité} [M_u + 2M_o]}{N_a a^3}$  avec multiplicité = n

$$n = \frac{? N_a a^3}{M_u + 2M_o}$$

**AN:**  $n \cong 4$

**-5-**



$$T = 1000 \text{ K}$$

$$K_{1000}^\circ = 900$$

$$\nu = 4 - 1 - 0 + 2 - 3 = 2$$

On a 2 paramètres intensifs indépendants à choisir.

Ex: T

$$P_{\text{H}_2\text{O}}$$

**-6-**

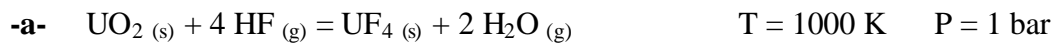
**-a-** T = constante, P augmente → le système évolue dans le sens d'une baisse du nombre de moles gazeuses, donc sens 1.

**-b-** P = constante, T augmente → calculons  $\Delta_r H^\circ$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{UF}_4, \text{s}) - \Delta_f H^\circ(\text{UO}_2, \text{s}) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{HF}, \text{g}) \\ &= -236 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

T augmente, l'équation évolue dans le sens endothermique, donc dans le sens 2.

**-7-**



$$EI_{\text{mol}} \quad 1 \quad 1 \quad - \quad -$$

$$EF_{\text{mol}} \quad 1 - \nu_1 \quad 1 - 4\nu_1 \quad \nu_1 \quad 2\nu_1$$

$$n_T = 1 - 2\nu_1$$

$$K_{1000}^\circ = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{HF}})^4} P^{\nu}$$

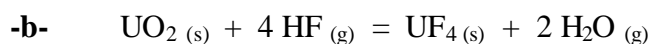
$$\text{HF réactif limitant} \quad \nu_1 < 0,25 \text{ mol} \quad \nu_1 = 0,227 \text{ mol}$$

$$n_{\text{UF}_4} = 0,227 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,454 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HF}} = 0,092 \text{ mol}$$

$$n_{\text{UO}_2} = 0,773 \text{ mol}$$



$$EI_{\text{mol}} \quad 0,1 \quad 1 \quad - \quad -$$

$$EF_{\text{mol}} \quad 0,1 - \nu_2 \quad 1 - 4\nu_2 \quad \nu_2 \quad 2\nu_2$$

UO<sub>2</sub> réactif limitant

L'équation précédente ne donne pas de solution acceptable.

$$n_{\text{UO}_2} = 0,0 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HF}} = 0,6 \text{ mol}$$

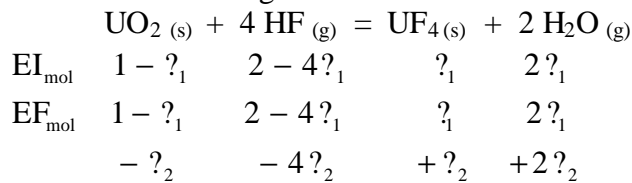
$$n_{\text{UF}_4} = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ mol}$$

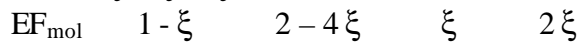
### -8-

-a- Composant inerte gazeux → le milieu réactionnel est dilué → Le système évolue dans le sens de la formation de gaz : sens 2.

-b- + 1 mol de HF gazeux



Posons  $\xi = \xi_1 + \xi_2$



$$\xi = 0,454 \text{ mol} > \xi_1$$

La réaction se déplace dans le sens 1.

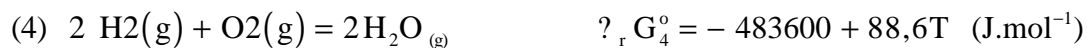
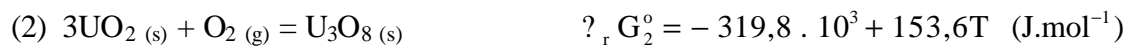
### -9-

a

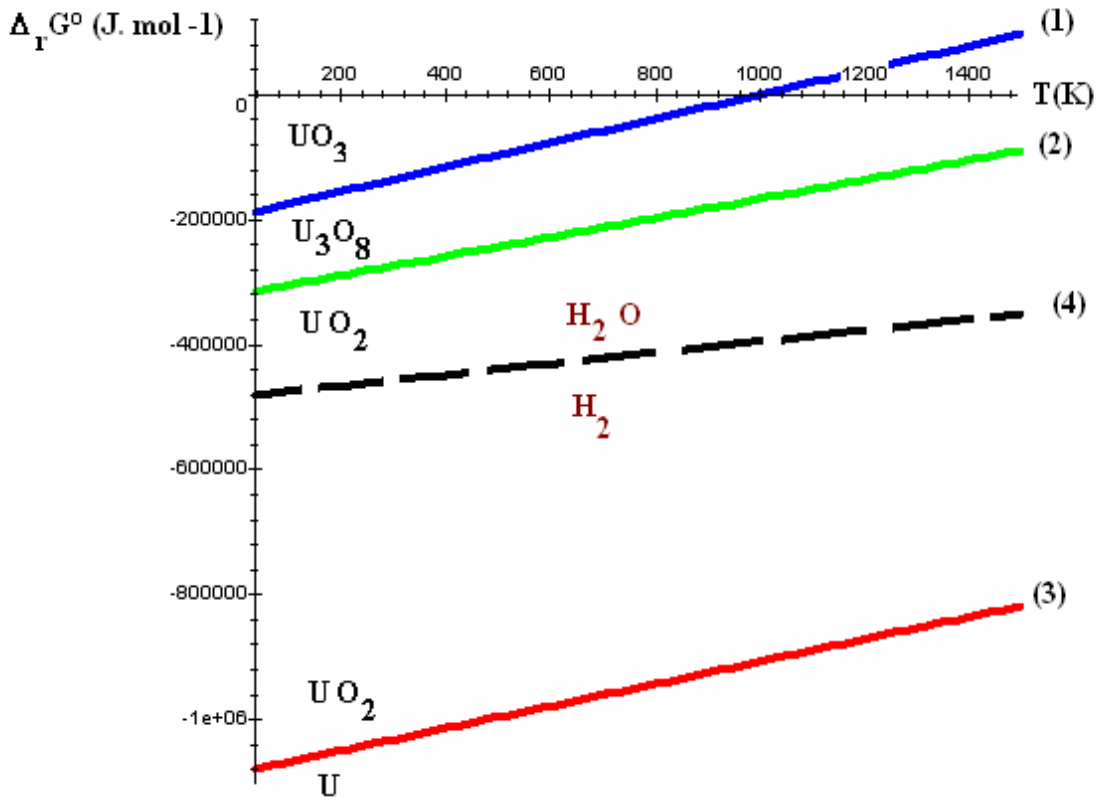
b Diagrammes d'Ellingham → Voir cours

c

### -10-

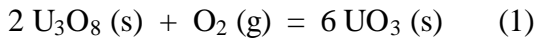


-11-



-12-

-a-  $\text{UO}_3$



$$dG_1 = ? \quad rG_1 d?$$

$$dG_1 = \left[ \frac{RT \ln K_1^\circ}{I} + \frac{RT \ln Q_1}{II} \right] d? < 0$$

$$T_A = 996,90 \text{ K}$$

$$Q_1 = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} = 1 \rightarrow II = RT \ln Q_1 = 0$$

$$dG_1 = (-RT \ln K^\circ) d? \\ dG_1 < 0$$

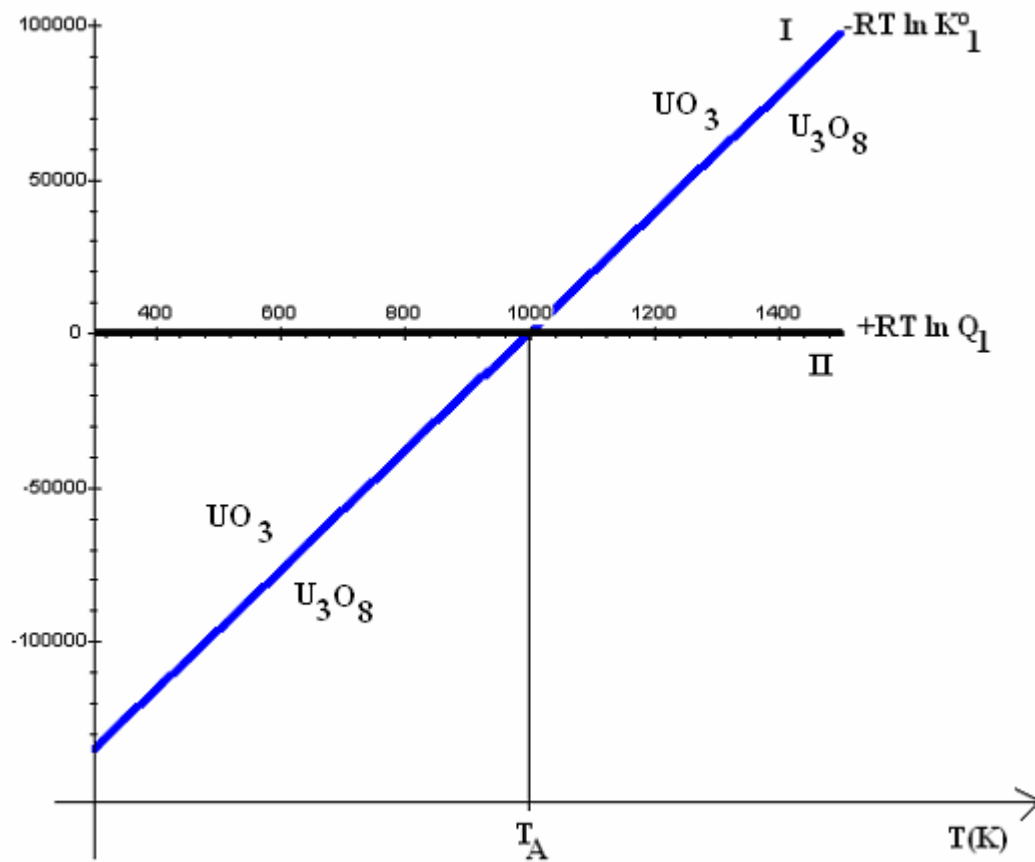
$$I \quad -RT \ln K_1^\circ = ? \quad rG_1^\circ$$

$$T < T_A \quad \left[ \begin{array}{l} \text{II est au dessus de I} \\ -RT \ln K_1^\circ < 0 \end{array} \right] \rightarrow d? > 0 \rightarrow \text{sens 1}$$

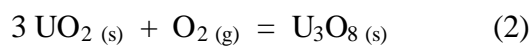
$\text{UO}_3 (\text{s})$  se forme

$$T > T_A \quad \left. \begin{array}{l} \text{II est au dessus de I} \\ -RT \ln K_1^0 > 0 \end{array} \right] \rightarrow d? < 0 \rightarrow \text{sens 2}$$

$U_3O_8(s)$  se forme



**-b-**  $U_3O_8$

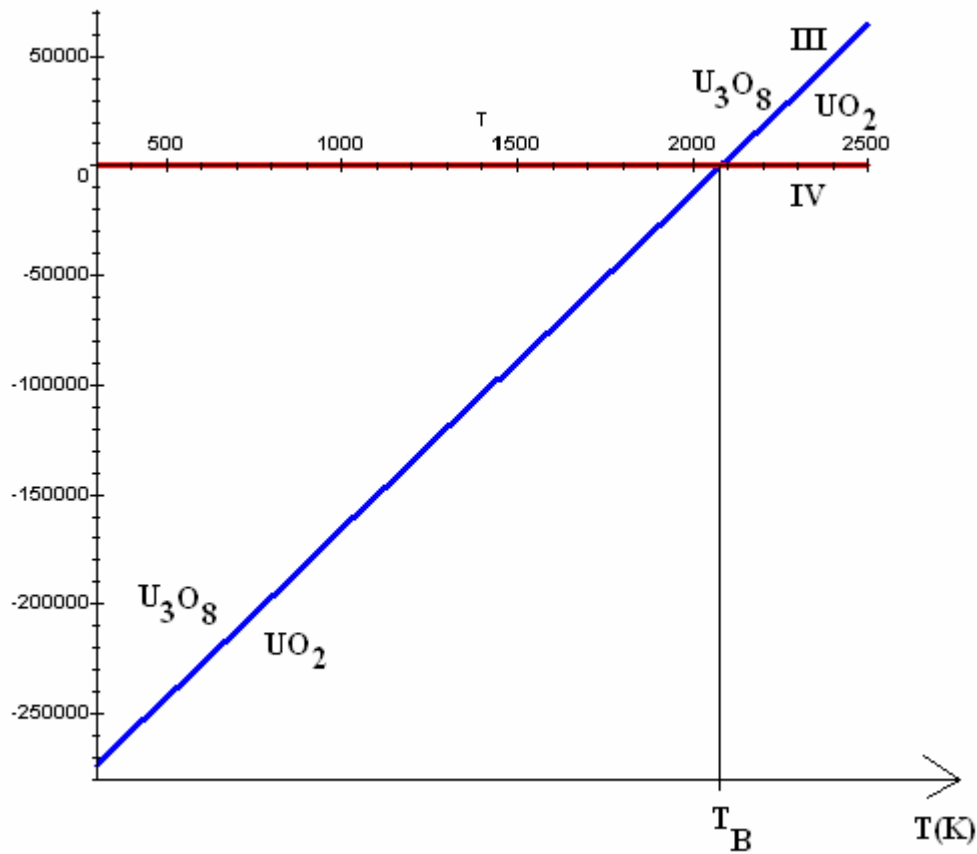


$$dG_2 = \left[ \frac{RT}{4} \ln K_1^0 + \frac{RT}{4} \ln Q_2 \right] d? < 0$$

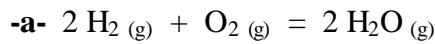
$T < T_B \rightarrow \text{sens 1 : } U_3O_8(s)$

$T > T_B \rightarrow \text{sens 2 : } UO_2(s)$

$T_B = 2082 \text{ K}$



**-13-**



$$v = n - r - k + 2 - \phi$$

$$= 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$$

3 paramètres intensifs indépendants

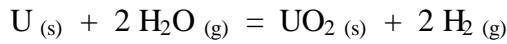
$$\text{Inconnues intensives} \begin{cases} P_{\text{H}_2} & P & T \\ P_{\text{O}_2} \\ P_{\text{H}_2\text{O}} \end{cases} \quad (5)$$

$$\text{Relations} \begin{cases} P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \\ K^\circ(T) = \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2 \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \end{cases} \quad (2)$$

$$(5) - (2) = (3)$$

-b- La pression  $P_{\text{O}_2}$  n'est pas quelconque,  $P_{\text{O}_2}$  est fixée par le choix des 3 variables intensives indépendantes  $(T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{H}_2\text{O}})$ .

**-14-**



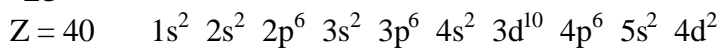
$$dG = \sum_r G_r d\tau < 0$$

$$= \left[ (\sum_r G_r^o - \sum_r G_r^o) + RT \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^2 \right] d\tau < 0$$

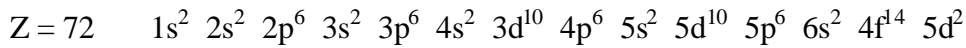
$$(P_{H_2O})_{\max} = 4,33 \cdot 10^{-14} \text{ bar}$$

1 4 4 2 4 4 3  
 valeur très faible, inaccessible  
 → méthode impossible

**-15-**



Hf: en dessous du Zirconium dans le tableau périodique.

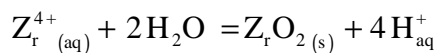
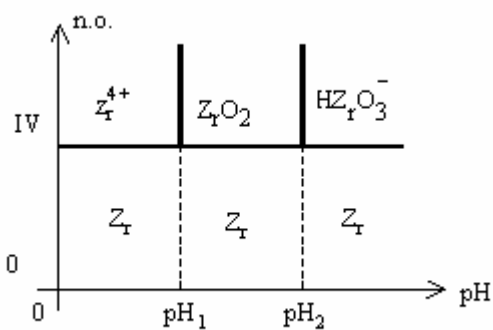


**-16-**

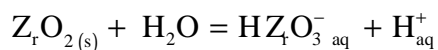
$HZrO_3^-$  ion hydrogénozirconate

**-17-**

n.o.	$Zr$	0
	$Zr^{4+}$	IV
	$ZrO_2$	IV
	$HZrO_3^-$	IV



$$pH_1 = 1,72$$

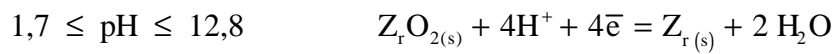


$$\text{pH}_2 = 12,8$$

**-18-**



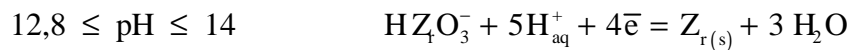
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{Z}_{\text{r}}^{4+}]}{C^\circ} = -1,53 \text{ V}$$



$$E_2 = E_2^\circ - 0,06\text{pH} \quad (\text{V})$$

$$\text{Par continuité pour pH} = 1,7 \quad E_2^\circ = -1,428 \text{ V}$$

$$E_2 = -1,43 - 0,06\text{pH}$$

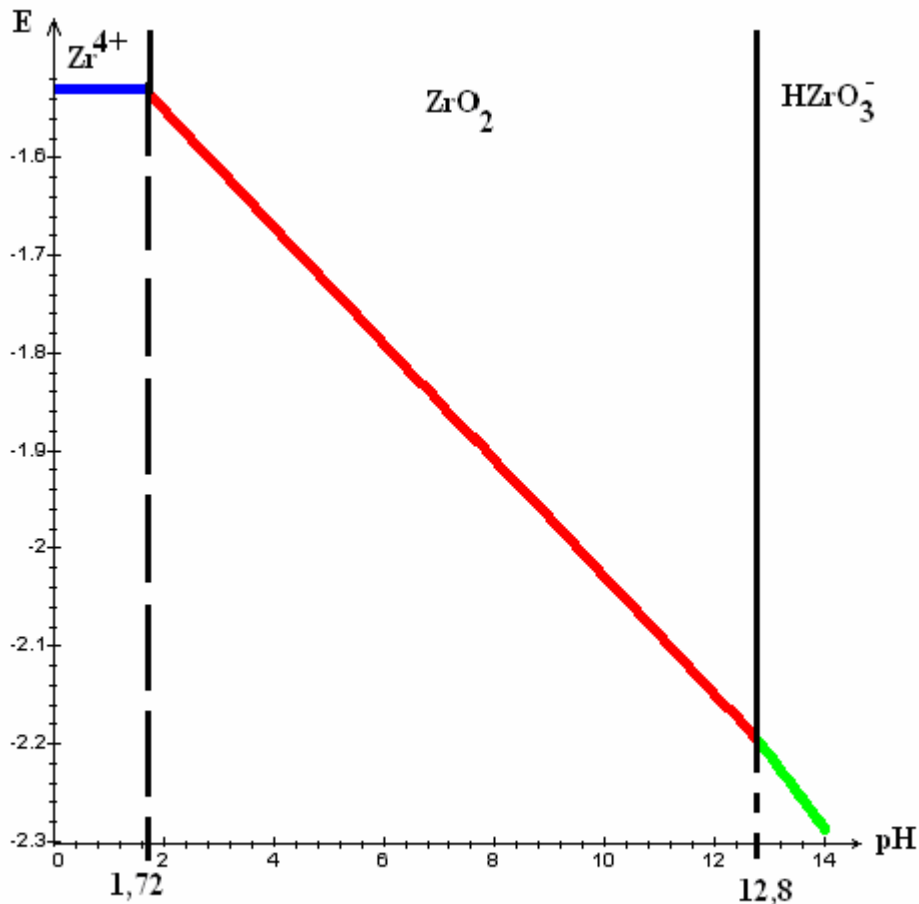


$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{HZ}_{\text{t}}\text{O}_3^-] h^5}{C^{\circ 6}}$$

$$E_3 = -1,238 - 0,075\text{pH}$$

### -19-

Thermodynamique: le  $Z_r$  se corrode dans l'eau.



Thermodynamiquement, le  $Z_r$  se corrode dans l'eau.

### -20-

La couche d'oxyde doit être uniforme et bien couvrir le métal.

$$V_{\text{molaire}}(Z_rO_{2(s)}) = 2,193 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{\text{molaire}}(Z_r, s) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$f = 1,57 > 1$  la zircone est bien couvrante.

Donc on a une bonne passivation de  $Z_r$ .

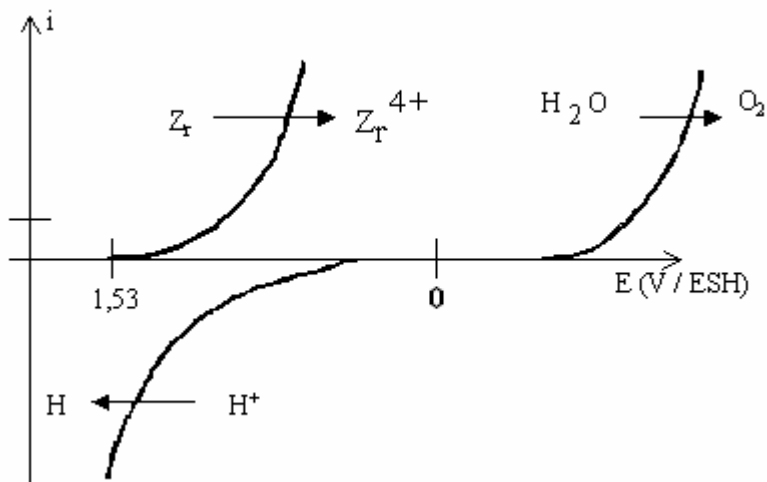
### -21-

L'oxyde métallique couvre le métal. Il doit être bien couvrant et l'oxyde doit être en compression.

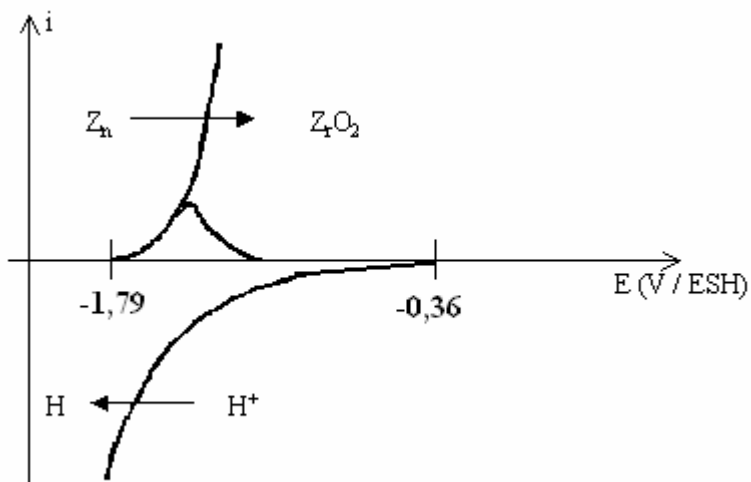
Mais si la couche devient trop épaisse, la compression devient trop grande, d'où le risque de cassures entre l'oxyde et le métal ou à l'intérieur de l'oxyde.

**-22-**

**-a-** pH = 0 → Il n'y a pas d'oxyde.

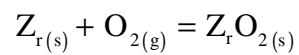


**-b-** pH = 6



Surtensions pour la réduction de  $H^+(aq)$  en  $H_2$  sur Zn

**-23-**



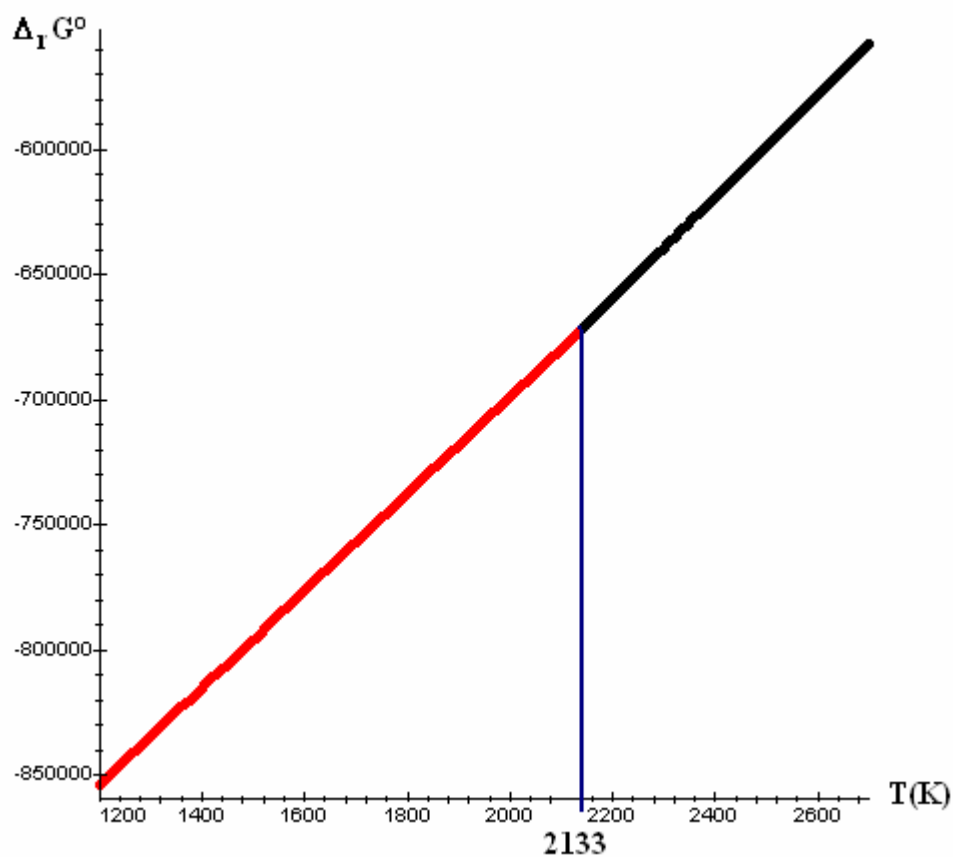
$$1200 < T < 2133 \text{ K}$$

$$?_r G_1^{o'} = -1086 \cdot 10^3 + 193,6 T \quad \text{J.mol}^{-1}$$

$$2133 < T < 2700 \text{ K}$$

$$?_r G_1^{o''} = ?_r G_1^{o'} - \left[ L_F - T \frac{L_F}{T_F} \right]$$

$$?_r G_1^{o''} = -1106 \cdot 10^3 + 202,98 T \quad \text{J.mol}^{-1}$$

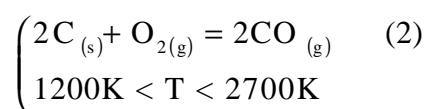


**-24-**

**a-**  $\Delta_r G_1^\circ(T)$  continu à  $T_F = 2133 \text{ K}$ : il s'agit du changement d'état  $Z_{r(s)} = Z_{r(l)}$

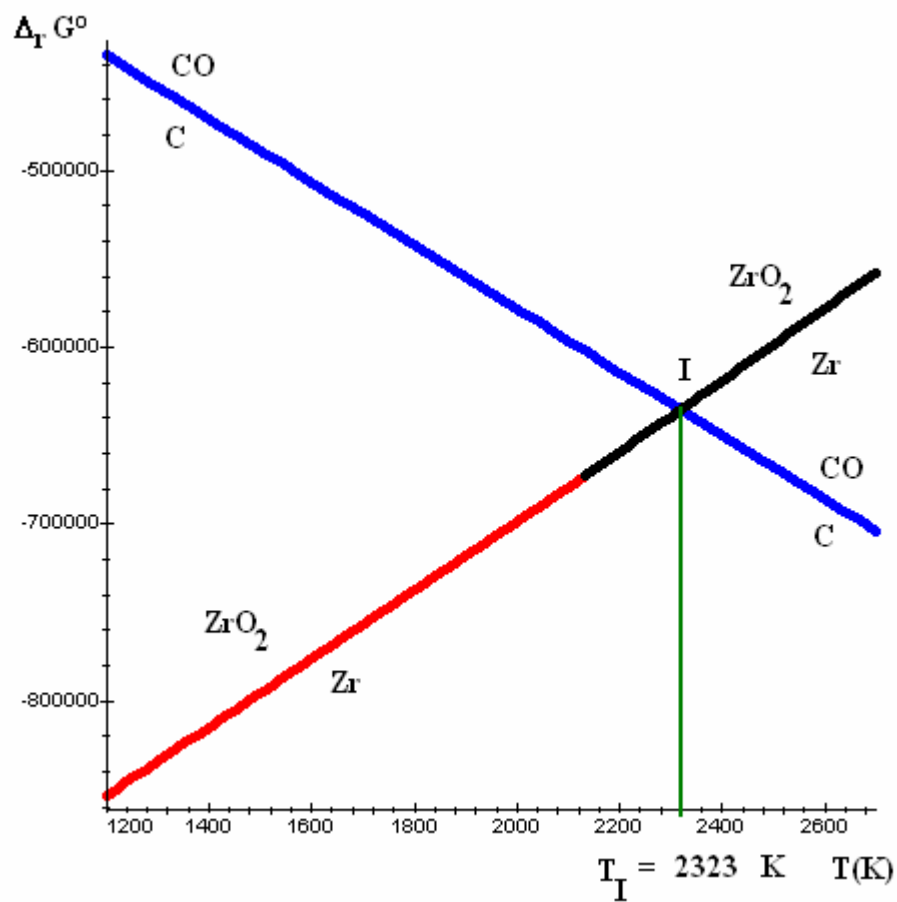
**b-**  $S^\circ_{(s)} < S^\circ_{(l)} \ll S^\circ_{(g)} \rightarrow$  léger changement de pente

**-25-**



$$\Delta_r G_2^\circ = -220000 - 179,2T \quad \text{J.mol}^{-1}$$

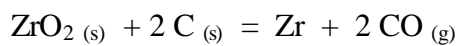
-26-



$$?_r G_1^\circ = ?_r G_2^\circ$$

$$T_I = 2322,96 \text{ K}$$

-27-



-28-

$$v = 1$$

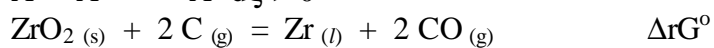
1 paramètre intensif indépendant.

On a fixé ici  $P_T = 1 \text{ bar}$ .

-29-

→  $T > 2322,96 \text{ K}$ : la réduction de la zircone est possible.

$$A = A^\circ \quad A^\circ d\xi > 0$$



$$\Delta G^\circ = \sum_r G_1^{\circ r} - \sum_r G_2^{\circ r}$$

$$\sum_r G_1^{\circ r} > \sum_r G_2^{\circ r}$$

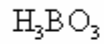
$$T > 2322,96 \text{ K}$$

**-30-**

Bore B

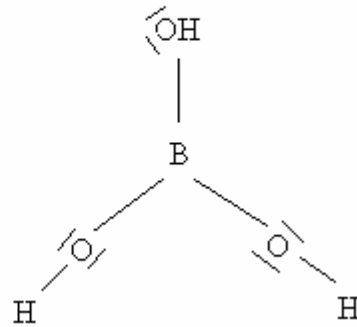
Z = 40

$1s^2 2s^2 2p^1$



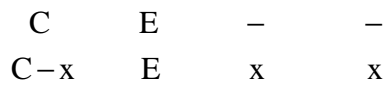
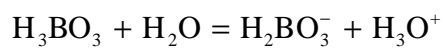
↓

De type  $\text{AX}_3$



Géométrie trigonale plane.

**-31-**



$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-] h}{[\text{H}_3\text{BO}_3] C^0}$$

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

**-32-**

Une solution tampon :

- couple acide faible et de sa base conjuguée dans des proportions voisines
- et où le  $\text{pK}_a$  de cette solution vaut  $\cong 8$ .