



DEVOIRS

Jacques Leroy
Annie Naudin-Roy

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

Chimie

Sujets 1 et 2

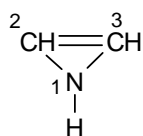
Sujet n°1
Jacques Leroy

Sujet n°2
Annie Naudin-Roy

Sujet n°1

1. Méthode de Hückel. 1H-Azirine

1.1. Calculer les niveaux d'énergie π et les coefficients des orbitales atomiques (O.A.) de la 1H-azirine (molécule hypothétique) (*Nota.* Dans la résolution du déterminant séculaire, l'une des racines est 1). Déterminer son énergie de résonance. Le composé est-il aromatique ? Ce résultat est-il en accord avec la règle de Hückel ?



1.2. Dans la méthode de Hückel, on définit la charge partielle q_j (ou densité électronique) sur un atome A_j par l'expression $\frac{q_j}{e} = \sum_i n_i c_{ij}^2$ dans laquelle n_i est le nombre d'électrons dans l'O.M. occupée π_i , c_{ij} le coefficient de l'O.A. χ_j dans l'O.M. π_i , ($e =$ charge élémentaire) Calculer la charge nette Q_j portée par chacun des atomes de la 1H-azirine.

Nota. On rappelle que $\frac{Q_j}{e} = \frac{q_j^0}{e} - \frac{q_j}{e}$ où q_j^0 est la charge due aux électrons π de l'atome A_j s'il était isolé.

1.3. Un calcul des charges nettes du pyrrole conduit au résultat suivant: $Q_N = 0,278e$. La 1H-azirine est-elle (qualitativement) plus ou moins basique que le pyrrole ? Justifier.

2. Réaction de Diels-Alder. Orbitales frontières

On considère la réaction de Diels-Alder entre le 1-diéthylamino-buta-1,3-diène et le propenal (acroléine). Les énergies des orbitales frontières et les coefficients de ces orbitales aux sites réactifs sont donnés dans le Tableau ci-dessous.

Composé	Orbitale moléculaire	énergie E	c ₁	c ₂	c ₃	c ₄
1-Diéthylamino-buta-1,3-diène	H.O.	$\alpha + 0,434\beta$	0,47	–	–	- 0,60
	B.V.	$\alpha - 0,727\beta$	0,61	–	–	0,57
Acroléine	H.O.	$\alpha + \beta$	–	–	- 0,58	- 0,58
	B.V.	$\alpha - 0,347\beta$	–	–	- 0,23	0,66

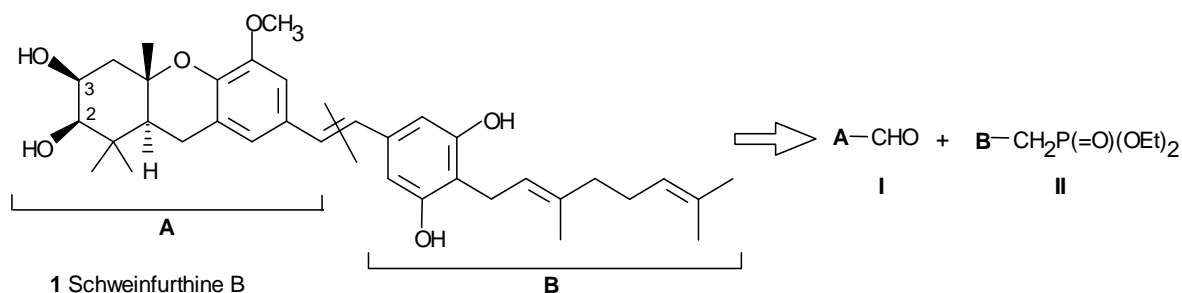
2.1. Indiquer combien d'isomères sont susceptibles de se former dans la réaction de Diels-Alder entre le 1-diéthylamino-1,3-butadiène et l'acroléine. Les représenter.

2.2. Cette réaction est régiosélective. Justifier cette régiosélectivité à partir des interactions frontalières en indiquant l'isomère formé majoritairement, de configuration *cis*.

3. Etude de la synthèse totale de la Schweinfurthine B racémique

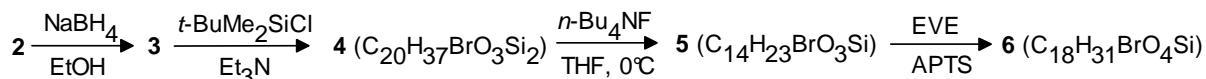
Avertissement. Le problème ci-dessous fait appel occasionnellement à certaines notions et (ou) réactions hors programme. Elles sont explicitées suffisamment pour ne pas entraver, *à priori*, la résolution de l'exercice.

Les Schweinfurthines sont un petit groupe de stilbènes à chaîne géranyle isolés de la plante africaine *Macaranga schweinfurthii* qui présentent une activité biologique intéressante. En particulier, la Schweinfurthine B (**1**) (sous forme non racémique) présente une activité anticancéreuse significative, avec un mode d'action différent de celui des autres agents anticancéreux. Les quantités extraites de la plante étant trop faibles, une synthèse totale était indispensable pour une étude approfondie. On se propose dans un premier temps d'étudier la synthèse de **1** sous forme racémique. Cette synthèse fait appel à la condensation finale de deux synthons, l'aldéhyde **A-CHO** et le phosphonate **B-CH₂P(O)(OEt)₂** dans les conditions de la réaction de *Horner-Wadsworth-Emmons* (HWE).



3.1. Préparation du synthon I [A-CHO]

3.1.1. Le 3-bromo-4-hydroxy-5-méthoxy-benzaldéhyde **2**, dérivé bromé de la vanilline (4-hydroxy-3-méthoxy-benzaldéhyde), est soumis à la suite réactionnelle suivante:



3.1.1.1. Commenter l'étape **2**→**3** en détaillant le mécanisme mis en jeu. Quel autre réactif aurait-on pu utiliser ? Interpréter le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton de **3**: [300 MHz, (CD₃)₂SO] δ 9,24 (s, 1H), 7,00 (s, 1H), 6,89 (s, 1H), 5,14 (t, *J* = 5,8 Hz, 1H), 4,38 (d, *J* = 5,8 Hz, 2H), 3,79 (s, 3H).

Nota. On utilise communément les abréviations suivantes dans la description des spectres RMN: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet; br, broad (large), etc..

3.1.1.2. Quel est le but de l'étape suivante **3**→**4** sachant que l'on utilise deux équivalents de chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (en abrégé TBDMSCl) ? Quel est le rôle de la

triéthylamine ? Le spectre RMN ^1H de **4** est le suivant (300 MHz, CDCl_3) δ 7,07 (s, 1H), 6,84 (s, 1H), 4,67 (s, 2H), 3,81 (s, 3H), 1,08 (s, 9H), 0,98 (s, 9H), 0,25 (s, 6H), 0,13 (s, 6H). Interpréter ce spectre.

3.1.1.3. On traite le composé **4** par un équivalent de fluorure de tétra-*n*-butylammonium (*n*- Bu_4NF ou TBAF) 1 M dans le THF à 0°C (*Nota.* La solution commerciale contient environ 5% d'eau). On obtient du fluorure de *tert*-butyldiméthylsilyle et le composé **5**, soluble dans la soude, dont le spectre RMN ^1H est le suivant: (300 MHz; CDCl_3) δ 7,12 (s, 1H), 6,92 (s, 1H), 5,77 (br s, 1H), 4,73 (s, 2H), 3,97 (s, 3H), 1,04 (s, 9H), 0,20 (s, 6H). Quelle est la force motrice de la réaction observée, indépendamment de la régiosélectivité observée qui ne sera pas discutée ici. Donner la structure du composé **5** et interpréter son spectre RMN.

3.1.1.4. Dans l'étape **5**→**6** on fait réagir le composé **5** avec l'éthoxyéthène (ou éthyl vinyl éther, en abrégé EVE) en présence d'acide *p*-toluènesulfonique (APTS). Sachant qu'un dérivé hydroxylé ROH conduit dans ces conditions au composé ROEE (EE = $-\text{CHMeOEt}$, groupe 1-éthoxyéthyle) donner la formule développée de **6** en proposant un mécanisme réactionnel. Sur le plan stéréochimique, quel peut-être l'inconvénient du groupe protecteur EE ?

3.1.2. On traite le composé **6** par le *n*-butyllithium à -78°C dans le THF et laisse agiter 30 min à cette température. On obtient le dérivé métallé **7** auquel on ajoute un équivalent de bromure de géranyle [(*E*)-1-bromo-3,7-diméthyl-octa-2,6-diène]. On obtient le composé **8** qui n'est pas isolé. Après remontée lente à température ordinaire, on ajoute un équivalent de méthanol puis un équivalent de chlorure d'acétyle. Après 30 min on hydrolyse par une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 . On obtient **9** de formule brute $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}$.

Remarque. Lorsque l'on traite le composé **4** par le *n*-butyllithium dans les mêmes conditions, on observe uniquement une migration 1,3 O-C du groupe silyle phénolique).

3.1.2.1. Comment prépare-t-on un composé organolithien ? Indiquer les conditions opératoires à respecter.

3.1.2.2. Expliciter le passage de **6** à **9** sachant qu'il n'y a pas de réarrangement de la chaîne géranyle. Au cours du passage **8**→**9**, le groupe 1-éthoxyéthyle est clivé (ROEE→ROH) par l'addition de MeOH/AcCl . Proposer un mécanisme pour ce clivage en supposant que c'est l'oxygène phénolique qui est protonné préférentiellement. Quel risque y aurait-il à ne pas contrôler cette hydrolyse acide ?

3.1.3. Le composé **9** est soumis à la suite réactionnelle suivante:

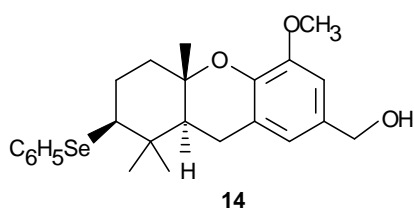


3.1.3.1. Le traitement de **10** par l'acide *m*-chloroperoxybenzoïque à -30°C conduit à un mélange de deux composés régioisomères **11** (majoritaire) et **11'**. En numérotant la chaîne géranyle à partir du noyau aromatique, le composé **11** est celui dont la double liaison 6,7 a réagi. Expliciter la suite réactionnelle conduisant du composé **9** aux isomères **11** et **11'**.

3.1.3.2. Le composé **11** est traité par l'anion du phénylsélénide $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^-]$ produit *in situ* par l'action du borohydrure de sodium sur le diphényldisélénide $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2$. L'époxyde conduit après hydrolyse à un alcool tertiaire **12**. Donner la formule développée de **12** en indiquant le mécanisme mis en jeu.

3.1.3.3. Le traitement de **12** par un excès de TBAF conduit au composé **13** de formule brute $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Se}$. Donner sa formule développée.

3.1.3.4. Le traitement de **13** par l'acide trifluoroacétique (TFA) conduit au composé cyclique **14**. Sans tenir compte de la stéréochimie, proposer un mécanisme pour la cyclisation sachant qu'en présence de TFA, l'alcool tertiaire conduit à un carbocation qui est alkylé intramoléculairement (*Nota.* Le mécanisme est dit "*en cascade*". Il est recommandé de représenter la molécule sous une forme "pré-cyclisée" pour aider à la compréhension du mécanisme). Indiquer la configuration absolue des centres d'asymétrie de la molécule représentée.

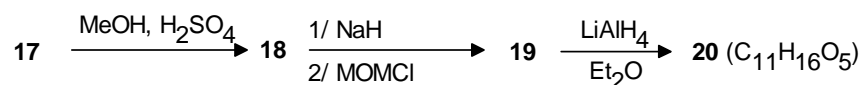


3.1.3.5. L'oxydation de **14** par le *m*-CPBA conduit au sélénioxyde PhSeO_2R (R = système tricyclique) **15**. Le chauffage de ce dernier en présence d'une base (diisopropylamine) conduit à PhSeO_2H (acide benzène séléninique) et au composé **16** de formule brute $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3$. Donner la formule développée de **16**. Ce composé présente-t-il une activité optique ?

3.1.3.6. Indiquer les deux étapes suivantes permettant de passer de **16** au synthon **I**, en proposant quelques réactifs possibles.

3.2. Préparation du synthon II $[\text{B}-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OEt})_2]$

3.2.1. L'acide 3,5-dihydroxybenzoïque (**17**) est soumis à la suite réactionnelle suivante:



Expliciter brièvement chacune des étapes. Dans la seconde, on utilise deux équivalents d'éther chlorométhyle $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, en abrégé MOMCl (MOM = groupe méthoxyméthyle). Quel solvant utilise-t-on généralement pour la dernière étape ?

3.2.2. Le traitement de **20** par deux équivalents de *n*-butyllithium dans le THF à -20°C en présence de TMEDA (*N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine, complexant de *n*-BuLi), et de CuBr conduit à l'intermédiaire **21**, métallé (on supposera qu'il s'agit de Li) en C-4. Après addition d'un équivalent de bromure de géranyle et hydrolyse (NH_4Cl aqueux), on obtient le composé **22** de formule brute $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (*Remarque.* L'absence de TMEDA et de CuBr conduit à une métallation en C-2. D'autre part, il n'y a pas de réarrangement de la chaîne géranyle). Donner les formules développées de **21** et **22**.

3.2.3. Le traitement de **22** par le chlorure de méthanesulfonyle ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl} = \text{MsCl}$, Ms = groupe mésyle) en présence de triéthylamine conduit au composé **23** dont le traitement par l'iodure de sodium dans l'acétone conduit à **24** de formule brute $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{IO}_4$. Expliciter les différentes étapes.

3.2.4. On chauffe le composé **24** dans le triéthylphosphite $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ à reflux. On obtient le phosphonate **II** par la réaction de *Michaelis-Arbuzov*. Proposer un mécanisme en deux étapes pour cette réaction sachant qu'elle conduit à la formation d'une liaison $\text{P}=\text{O}$.

3.2.5. On réalise une réaction de *Horner-Wadsworth-Emmons* en introduisant à $0\text{ }^\circ\text{C}$ un mélange équimoléculaire de phosphonate **II** et d'aldéhyde **I** dans une suspension d'hydrure de sodium dans le THF. Après hydrolyse on obtient **26** de stéréochimie *E*. Justifier l'acidité des protons en α du phosphore du phosphonate et proposer un mécanisme pour la condensation de l'anion formé sur l'aldéhyde sachant qu'il y a formation concomitante de $(\text{EtO})_2(\text{P}=\text{O})\text{ONa}$. Le traitement de **26** par une quantité catalytique d'APTS dans le méthanol conduit au composé **1**.

Sujet n°2

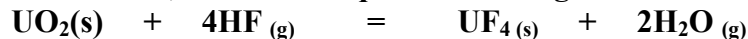
Thermodynamique

A partir de la pechblende U_3O_8 , minéral principal d'uranium, on prépare une solution aqueuse de sulfate d'uranyle UO_2SO_4 qu'on transforme en diuranate de diammonium $(NH_4)_2U_2O_7$ puis en trioxyde d'uranium. Ce dernier est réduit par le dihydrogène pour donner UO_2 solide. Ce composé ne peut servir de combustible nucléaire que s'il est enrichi en isotope ^{235}U , fissile, alors que l'isotope ^{238}U , majoritaire, ne l'est pas. Pour ce faire, on traite UO_2 par le fluorure d'hydrogène pour former UF_4 gazeux qu'on fait réagir avec le difluor pour obtenir UF_6 gazeux. Ce dernier est soumis à un procédé de diffusion gazeuse qui permet d'amener la teneur en $^{235}UF_6$ de 0,7% à plusieurs pour cent. L'hexafluorure ainsi enrichi est réduit par le dihydrogène en présence de vapeur d'eau ; on obtient ainsi UO_2 enrichi qui est mis en forme pour donner les pastilles utilisables dans les réacteurs.

- 1- Quel est le nombre de protons dans ^{235}U , dans ^{238}U ? Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans UO_2 , UO_3 , UO_2SO_4 ?
- 2- Quels sont les trois ions présents dans U_3O_8 supposé purement ionique ?
- 3- Quelle est la forme de la molécule UF_6 ? Quel est l'angle de liaison F-U-F dans cette molécule ?
- 4- Le dioxyde d'uranium cristallise dans le système cubique. A partir de sa masse volumique, déterminer la multiplicité de sa maille (nombre de groupements formulaires par maille).

On s'intéresse à la transformation de l'uranite en hexachlorure d'uranium.

A la température $T = 1000$ K, on étudie l'équilibre hétérogène suivant:



A cette température, la constante d'équilibre standard de cet équilibre vaut $K^{\circ}_{1000} = 900$
 UO_2 et UF_4 sont deux solides non miscibles.

- 5- Calculer, dans le cas général, en expliquant les différents termes, la variance du système à l'équilibre. Conclure.
- 6- Dans un système fermé, étudier en justifiant la réponse, l'influence sur l'équilibre envisagé :
 - a- D'une augmentation de pression à température constante.
 - b- D'une augmentation de température à pression constante.
- 7- Déterminer la composition finale du système lorsque l'équilibre chimique est atteint quand on mélange, à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar :
 - a- 1 mole de fluorure d'hydrogène HF et 1 mole de dioxyde d'uranium UO_2 .
 - b- 1 mole de fluorure d'hydrogène HF et 0,1 mole de dioxyde d'uranium UO_2 .
- 8- La température et la pression sont maintenues constantes, déterminer comment évolue le système lorsqu'on ajoute au mélange du 7-a- :
 - a- 1 mole d'un constituant inerte gazeux.
 - b- 1 mole de fluorure d'hydrogène HF gazeux.

On s'intéresse à la réduction des oxydes d'uranium par le dihydrogène.

-9-

-a- Qu'est ce qu'un diagramme d'Ellingham ?

-b- En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?

-c- Quelle est la convention relative à la consommation du dioxygène ?

Nous travaillerons dans le cadre de cette approximation et de cette convention pour toutes les questions sur ce thème du problème.

-10- En utilisant les données thermodynamiques données en annexe, relatives aux quatre couples $\text{UO}_3(\text{s}) / \text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ (1), $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) / \text{UO}_2(\text{s})$ (2), $\text{UO}_2(\text{s}) / \text{U}(\text{s})$ (3), $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) / \text{H}_2(\text{g})$ (4), donner les expressions des lois affines $\Delta_r G_i^\circ = f(T)$ relatives à chacun de ces couples, exprimées en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

-11- Tracer les droites d'Ellingham : $\Delta_r G_i^\circ = f(T)$, pour T comprise entre 0 et 1500K. On indiquera clairement sur le diagramme la formule de chaque phase dans son domaine d'existence.

Ce graphe sera appelé [graphe 1].

-12- Par une étude graphique expliquer ce qui se passe si on chauffe sous $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$:

-a- UO_3

-b- U_3O_8

-13- Calculer, en expliquant la signification des différents termes, la variance du système gazeux $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ à l'équilibre:

-a- dans le cas général. Justifiez cette réponse.

-b- on fixe $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et T à 1000K, la pression partielle de dioxygène est-elle alors quelconque ?

-14- On fixe $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et T à 1000K.

Quelle est la pression maximale de vapeur d'eau que doit contenir le dihydrogène pour obtenir la réduction des oxydes d'uranium en uranium métal ?

Conclure sur la possibilité industrielle d'une telle réduction.

Les pastilles de combustible sont empilées dans des tubes très longs en zirconium qui a été choisi en raison de sa très grande transparence aux neutrons produits par la fission. Nous allons étudier le zirconium.

-15- Quelle est la structure électronique du zirconium ?

Nous allons d'abord étudier les propriétés du zirconium métal en présence d'eau à température ordinaire.

Les espèces considérées sont :

- le zirconium métal (Zr)s
- le cation zirconium (Zr^{4+})_{aq}
- la zircone : dioxyde de zirconium (ZrO_2)s
- l'anion (HZrO_3^-)_{aq}

-16- Quel est le nom complet de l'anion (HZrO_3^-)_{aq} ?

-17- Remplir le tableau : nombre d'oxydation n.o. = f(pH), puis calculer les pH_i des limites de stabilité de la zircone solide.

On considérera que la concentration de l'élément Zr à l'état dissous vaut $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

-18- Dans des domaines de pH que l'on précisera :

-a- Ecrire l'équilibre entre cette espèce et le métal.

-b- Appliquer la loi de Nernst et préciser l'évolution avec le pH du potentiel de chacun des couples considérés.

-19-

-a- Tracer le diagramme potentiel-pH pour cette concentration de l'élément Zr à l'état dissous de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

-b- Placer dans chaque domaine ainsi défini le nom de l'espèce prédominante.

-c- Tracer, puis observer la position de la droite de réduction de l'eau et conclure quant à l'éventuelle corrosion du zirconium dans l'eau.

-20- En situation industrielle, on utilise le zirconium dans son domaine de passivation.

-a- Fournir deux adjectifs qualifiant un produit de corrosion pour que le matériau métallique qui lui donne naissance soit protégé par une passivation efficace.

-b- Dans le cas du zirconium, on calculera les volumes molaires V_m de $(\text{ZrO}_2)_s$ et de $(\text{Zr})_s$,

puis le facteur d'expansion volumique défini ainsi : $f_{EV} = \frac{V_m(\text{ZrO}_2)}{V_m(\text{Zr})}$

-c- Pourquoi la valeur trouvée pour le coefficient d'expansion volumique f_{EV} de formation de la zircone à partir du zirconium permet de conclure à une très bonne efficacité de la passivation ?

-21- Quel commentaire pouvez-vous faire concernant le type des contraintes mécaniques qui apparaissent alors dans l'oxyde? En situation de corrosion accélérée, on observe une perte de passivité ; comment imaginez-vous le mécanisme de cette perte de passivité quand la couche d'oxyde s'épaissit ?

-22- Pour une électrode de zirconium immergée dans un électrolyte indifférent (par exemple Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), tracer l'allure du diagramme intensité-potential à :

-a- pH = 0 (domaine de corrosion)

-b- pH = 6 (domaine de passivation).

On représentera en traits pointillés les demi-réactions d'oxydation et de réduction et en traits pleins les courbes résultantes.

On précisera les équations des demi-réactions redox représentées.

Nous allons maintenant étudier la construction et l'utilisation du diagramme d'Ellingham du zirconium.

-23- A l'aide du tableau de données thermodynamiques fournies, tracer le diagramme d'Ellingham associé à la réaction de formation d'une mole de ZrO_2 , pour des températures comprises entre 1200 K et 2700 K, en J.mol^{-1} : réaction (1).

-24- Justifier :

-a- la continuité de $\Delta_r G^\circ_1$ à la température de 2133 K.

-b- la variation de pente constatée à 2133 K.

On envisage la réduction de la zircone en zirconium par le carbone solide, avec formation de monoxyde de carbone gazeux.

On se place dans les conditions où les réactifs et les éventuels produits en phase condensée sont placés dans une atmosphère constituée de monoxyde de carbone pur (assimilé à un gaz parfait), sous une pression totale de 1 bar.

$2 \text{ C}_{(s)} + \text{O}_2_{(g)} = 2 \text{ CO}_{(g)}$ (2) avec $1200 \text{ K} < T < 2700 \text{ K}$

- 25- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_2$ de cette réaction.
- 26- Tracer le diagramme d'Ellingham du carbone correspondant à la réaction (2) qui sera superposé au diagramme d'Ellingham du Zirconium. On précisera les coordonnées du (des) point(s) remarquable(s).
- 27- Ecrire l'équation bilan de la réaction de réduction de la zircone en zirconium par le carbone solide.
- 28- Définir et déterminer la variance du système physico-chimique envisagé. L'équilibre précédent peut-il être réalisé ? Si oui dans quelles conditions ?
- 29- La réduction de la zircone est-elle réalisable ? Si oui dans quelles conditions ? Justifier votre réponse par le calcul de l'affinité chimique de la réaction. Sous quelle forme physique obtient-on le zirconium ?

L'industrie électronucléaire française utilise en grande majorité des réacteurs à eau pressurisée dans lesquels le combustible est du dioxyde d'uranium, sous forme de pastilles contenues dans une gaine en alliage de zirconium, l'ensemble étant immergé dans de l'eau servant de fluide caloporteur. Nous allons maintenant étudier cette eau de refroidissement.

L'eau de refroidissement des assemblages-combustible contient de l'acide borique H_3BO_3 (6,18 g.L⁻¹), qui assure, par son atome de bore, une absorption d'une partie des neutrons émis par la fission.

- 30- Quelle est la structure électronique de l'atome de bore ? En déduire la formule développée de H_3BO_3 . Quelle est la forme de cette molécule ?
- 31- L'acide borique est un monoacide faible. Quel est le pH à 298 K d'une solution aqueuse contenant 6,18 g.L⁻¹ d'acide borique ?
- 32- En fait, dans les centrales nucléaires la valeur optimale du pH a été fixée à 8, valeur où la solubilité des divers produits susceptibles d'apparaître est minimale. Que proposez-vous d'ajouter au milieu pour atteindre cette valeur ?

DONNÉES :

Numéros atomiques :

H : 1 ; B : 5 ; O : 8 ; Zr : 40 ; U : 92.

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) :

H = 1,0 ; B = 10,8 ; O = 16,0 ; Zr = 91,2 ; U = 238,0.

Constante des gaz parfaits :

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :

$N = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante à 298 K :

$RT \ln 10/F = 0,06 \text{ V}$

Maille cristalline :

UO_2 : cubique ; paramètre de maille : $a = 546,82 \text{ pm}$.

Masses volumiques :

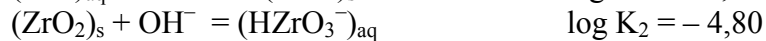
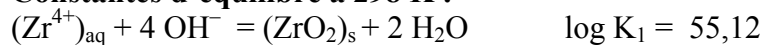
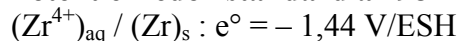
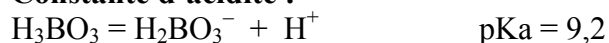
$$\text{UO}_2 : 10,96 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\text{Zr} : 6,5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\text{ZrO}_2 : 5,6 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Espèces chimiques	UO ₂	UF ₄	HF (g)	H ₂ O (g)	UO ₃	U ₃ O ₈
Enthalpies standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ_{298}$ en kJ.mol ⁻¹)	- 1085,0	- 1921	-271	-242	- 1 223,8	- 3 574,8

Espèces chimiques	U	UO ₃	U ₃ O ₈	UO ₂	O ₂	(H ₂ O)g	H ₂
Entropies standard à 298 K (S°_{298} en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	50,2	96,1	282,6	77,0	205,2	188,8	130,5.

Constantes d'équilibre à 298 K :**Potentiel redox standard à 298 K :****Constante d'acidité :**

Données thermodynamiques:

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	T_{fus} à P^0 (K)	L_{fus} (kJ.mol ⁻¹)	$T_{\text{ébul}}$ ou T_{subl} à P^0 (K)
Zr (s)	0	39	2133	20	4682 (ébul)
ZrO ₂ (s)	-1086	50,6	2950	87	
C (s)	0	5,7			3650 (subl)
CO (g)	-110	197,9			
O ₂ (g)	0	205,2			

$\Delta_f H^\circ$: enthalpie standard de formation à 298 K.

S° : entropie standard à 298 K en J.K⁻¹.mol⁻¹.

L_f : enthalpie molaire standard de fusion en kJ.mol⁻¹.

T_f : température de fusion.

$T_{\text{éb}}$: température d'ébullition.

T_{subl} : température de sublimation.

$P^0 = 1 \text{ bar}$