

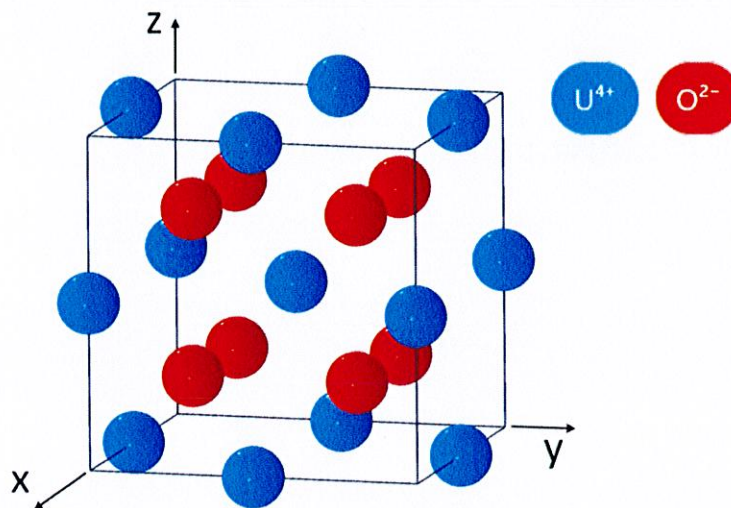
Contrôle terminal CHIM3B

Calculatrices autorisées. Il sera tenu compte du français et de la présentation dans la notation des copies

A - Structure cristallographique de l'oxyde d'uranium (45 min / 7,5 points)

Données : valeur des rayons ioniques de O^{2-} : $r(O^{2-}) = 0,126 \text{ nm}$
 Paramètre de maille de UO_2 : $a = 0,542 \text{ nm}$
 Masses molaires : $U : 238 \text{ g.mol}^{-1}$; $O : 16 \text{ g.mol}^{-1}$
 $N = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

La maille conventionnelle de l'oxyde d'uranium (IV) est représentée ci-dessous en perspective.



A1. Représenter sur la Figure A1 (à rendre avec la copie) la projection cotée de cette maille sur le plan (Oxy), en précisant les coordonnées des ions selon l'axe z.

A2. Déterminer la coordinence des ions U^{4+} et O^{2-} dans cette structure.

A3. Calculer la masse volumique de UO_2 .

A4. Quel type de cavité est occupé par les anions ?

A5. Décrire les réseaux de Bravais auxquels appartiennent les anions et les cations. En déduire sur la Figure A2 (à rendre avec la copie) une autre façon de représenter la maille conventionnelle de UO_2 en plaçant les cations aux nœuds du réseau qu'ils décrivent.

A6. Calculer le rayon ionique de U^{4+} .

B – Diagramme de phases isobare W-U (45 min / 7,5 points)

On considère une version simplifiée du diagramme binaire Tungstène (W) – Uranium (U).

B1. Indiquer *en couleur* sur le diagramme les courbes de liquidus et de solidus (Figure B1).

B2. Indiquer la nature de la ou des phases présentes dans les différents domaines (Figure B1).

On s'intéresse au refroidissement, à partir de 3500°C, de 1000 moles d'un mélange contenant 70% molaire de tungstène.

B3. A quelle température apparaît le premier cristal de solide et déterminer la composition en % mol. de ce premier cristal. Puis donner la température pour laquelle la dernière goutte de liquide est observée et déterminer sa composition en % mol.

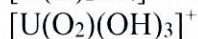
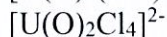
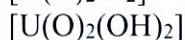
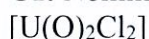
B4. A 2000°C, calculer le nombre de moles déjà solidifiées.

B5. Tracer sur la Figure B2 la courbe d'analyse thermique relative à ce système et à son refroidissement jusqu'à 1000°C. Au préalable, vous préciserez sur le diagramme l'évolution de la variance.

C – Composés de coordination (30 min / 5 points)

Autour de l'uranium...

C1. Nommer les complexes suivants :



C2. Quel est le nombre de coordination de U dans $[\text{U}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$? Quelle est (sont) la(les) géométrie(s) correspondante(s) à ce nombre de coordination ?

C3. Le numéro atomique (Z) de l'atome d'uranium (U) est 92. La configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental est $(\text{Rn})5f^3 6d^1 7s^2$.

C3.1 Ecrire la configuration électronique de l'ion U^{3+} .

C3.2 Dans le cas de la formation d'un complexe octaédrique avec l'ion U^{3+} , schématiser le remplissage des niveaux électroniques d'après le modèle du champ cristallin. Indiquer précisément le nom de chaque groupe d'orbitales.

C4. Calculer le potentiel standard (E°) du couple $[\text{U}(\text{OH})]^{3+}/\text{U}^{3+}$ en milieu acide, en ayant à disposition les données suivantes :

$$E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}) = -0,607 \text{ V/ENH}$$

$$\text{Log } K_f [\text{U}(\text{OH})]^{3+} = -0,54$$

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

$$\text{Constante de Faraday : } F = 96500 \text{ C}$$

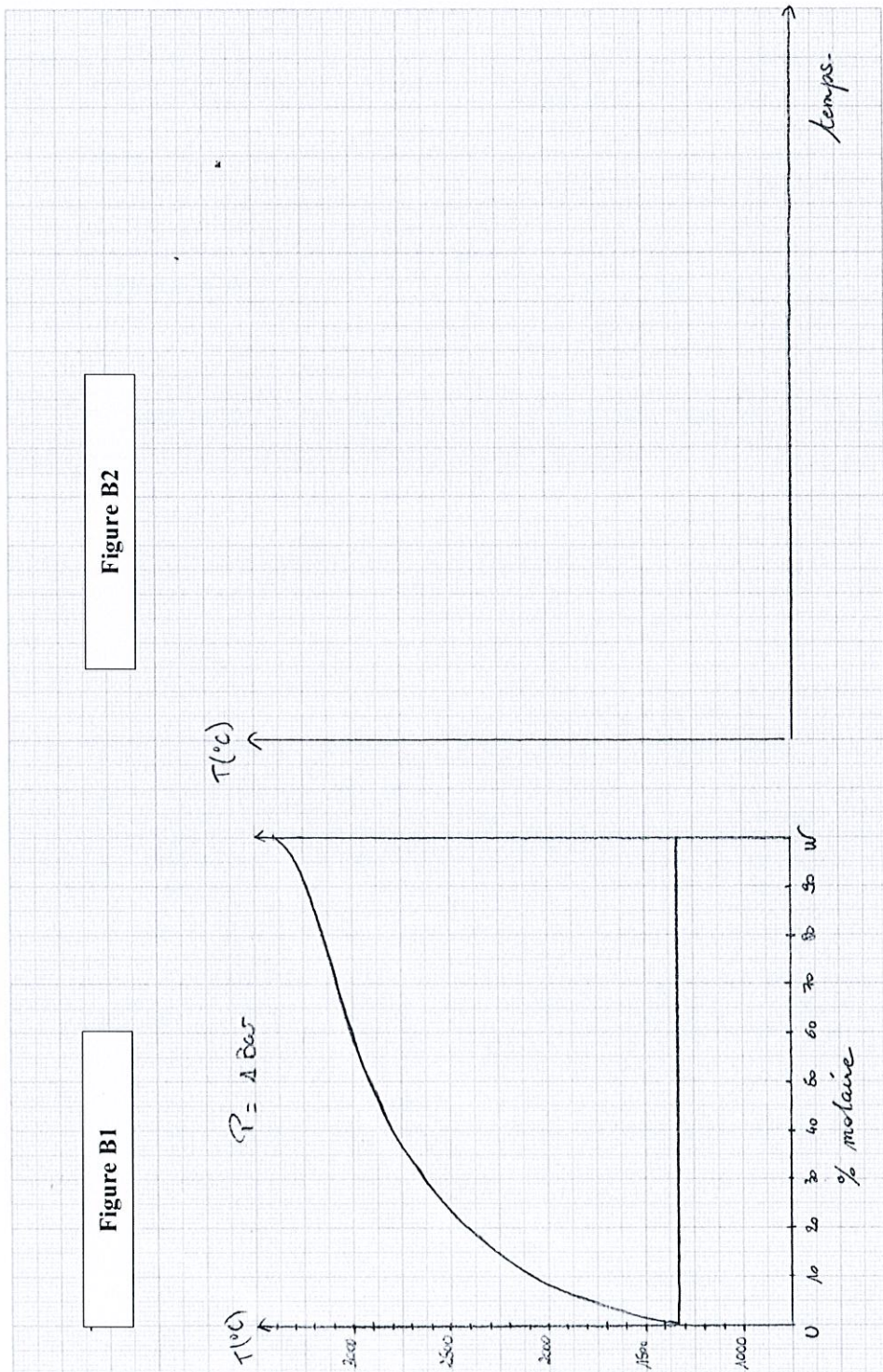
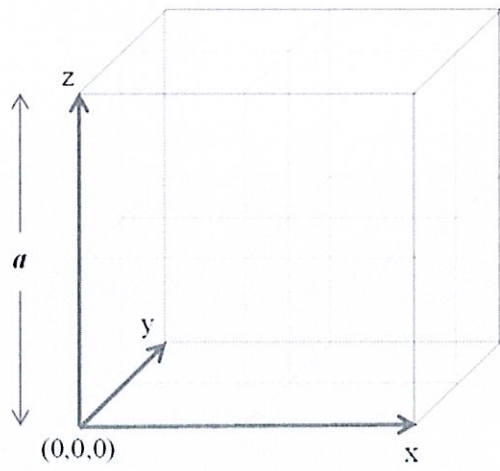
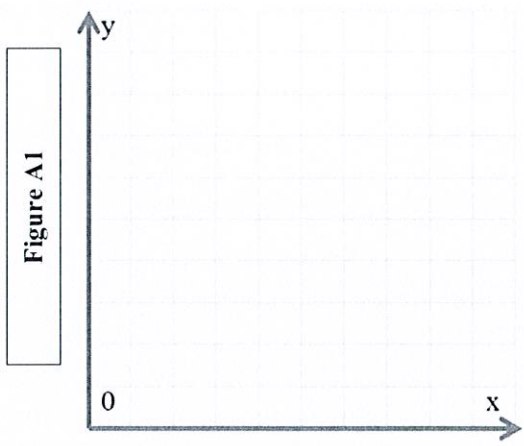


Figure B2

Figure B1