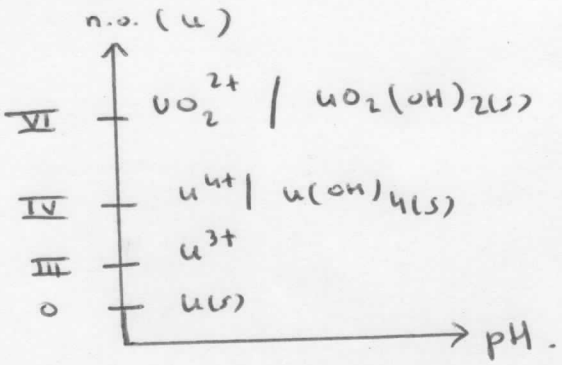
E-pH de l'uranium

1)



2) on superpose l'E-pH de l'uranium avec celui de l'eau.

* Les espèces stables dans l'eau ont un domaine commun avec l'eau.
Il s'agit de UO_2^{2+} / $UO_2(OH)_{2(s)}$ / U^{4+} / $U(OH)_{4(s)}$

* $\cancel{H_2O} + 2H^+ + 2e^- = H_{2(g)} + \cancel{H_2O}$ (×2)

$U_{(s)} + 4H_2O = U(OH)_{4(s)} + 4H^+ + 4e^-$ (×1)

$U_{(s)} + \cancel{4H^+} + 4H_2O = U(OH)_{4(s)} + \cancel{4H^+} + 2H_{2(g)}$

$$\boxed{U_{(s)} + 4H_2O = U(OH)_{4(s)} + 2H_{2(g)}}$$

3) Frontière verticale : U^{4+} / $U(OH)_{4(s)}$ $pH = 1,75$

$U(OH)_{4(s)} = U^{4+} + 4OH^-$ 1 grain de sodium existe à la frontière.

$$K_s = [U^{4+}][OH^-]^4 = C\left(\frac{K_e}{h}\right)^4 = 1 \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-1,75}}\right)^4 = 10^{-49}$$

$$pK_s = 49$$

Frontière oblique : UO_2^{2+} / U^{4+}

$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = U^{4+} + 2H_2O$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[UO_2^{2+}][H^+]^4}{[U^{4+}]}$ $[UO_2^{2+}] = [U^{4+}] = C$

$\Rightarrow pH = 0$ $[H^+] = 1 mol/L$

$$E^\circ = E = 0,3\ V$$

4) U^{3+} se dismute au delà de $pH = 6,7$.

$U^{3+} + 3e^- = U_{(s)}$

$U^{3+} + 4H_2O = U(OH)_{4(s)} + 4H^+ + e^-$ (×3)

$4U^{3+} + 12H_2O = 3U(OH)_{4(s)} + U_{(s)} + 12H^+$

En milieu basique.

$$\boxed{4U^{3+} + 12OH^- = 3U(OH)_{4(s)} + U_{(s)}}$$

5) UO_2 n.o.(U) = +IV

UO_2 se dissout sous la forme U^{4+} en milieu acide.

$$\boxed{UO_{2(s)} + 4\,H_3O^+ = U^{4+} + 6\,H_2O}$$

6) ClO_3^-/Cl^- $\quad ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3\,H_2O$

$$E_4 = E_4^\circ + \frac{0,06}{6}\log\frac{[ClO_3^-][H^+]^6}{[U^-]}$$

si la frontière $[UO_3^-] = [Cl^-] = C$

$$E_4 = E_4^\circ + 0,06\log[H^+] = E_4^\circ - 0,06\,pH.$$

$$E_4 = 1,45 - 0,06\,pH.$$

7) U^{4+} et ClO_3^- ont des domaines disjoints.

en milieu acide

$$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \quad (\times 3)$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3\,H_2O \quad (\times 1)$$

$$3\,U^{4+} + ClO_3^- + 3H_2O = 3\,UO_2^{2+} + Cl^- + 6H^+$$