Corrigé Chimie MP 2019

EXEMPLES D'EXTRACTION DE CERTAINS COMPOSÉS D'UN MÉLANGE :

I Généralités sur le potentiel chimique :

Proposé par Abderrahman MAMOUNI Cpge lissandine _LAAYOUNE Révisé par Mr Driss Belkeiri

I.1. Définitions et généralités :

- I.1.1. les variables n, V, et S variables extensives; P et T les variables intensives.
- I.1.2*L'état initial (1) et final (2) sont précisés
- * F fonction d'état donc sa variation ne dépond que de (1) et (2) donc indépondante de la façon suivant laquelle s'effectue la transformation donc ΔF_{12} est la même que la transformation est réversible ou irréversible
- I.1.3 Une phase est un système dans lequel les différentes grandeurs intensives G_I varient de façon continue

Exemple de système polyphasique: > solution aqueuse où il y a dépos solide; > équilibre entre un liquide et sa vapeur > point triple

$$I.1.4 \qquad \overline{dU = \delta Q + \delta W}$$

 $I.1.5 dG = dH - TdS - SdT \quad or \quad H = U + PV$

alors dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT

 $avec \ dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P.dV \ (seul \ let ravail \ des \ forces \ de \ pression \ est \ pris \ en \ compte)$

on a

$$dG = VdP - SdT$$

$$I.2-1 \quad T = cte \Rightarrow dG = VdP \Rightarrow dG = \frac{nRT}{P} dP$$

$$\Rightarrow \int_{P_0}^{P} dG = \frac{nRT}{P} dP \Rightarrow G(T, P, n) - G(T, P^0, n) = nRT \ln(\frac{P}{P^0})$$

$$G(T, P, n) = G(T, P^{0}, n) + nRTln(\frac{P}{P^{0}})$$

$$1 - 2 - 2 \quad g_A(T, P) = \mu_A(T, P) = \frac{\partial G}{\partial n} \Big|_{T, P} = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

I.3 l mélange idéal de gaz parfaits \rightarrow Pas d'intéraction entre ces gaz (chimique , électrique ...)

$$1-3-2 \quad \frac{\partial \mu_{i}}{\partial T} \bigg)_{P,n_{i}} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i}} \right)_{T,P,n_{j\neq i}} \bigg)_{P,n_{i}} = \frac{\partial}{\partial n_{i}} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_{i}} \bigg)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P,n} = \frac{\partial}{\partial n_i} (-S)_{T,P,n_{j\neq i}} = -S_{m,i} \quad (entropie \ molaire \ partielle)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial P}\right)_{T,n_{i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i}}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_{i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \mu_i}{\partial P}}_{T,n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} (V)_{T,P,n_{j\neq i}} = v_{m,i}$$
 (1) (volume molaire partiel)

$$P_{i} = P_{i}(x_{i}, P) = x_{i}P \implies \frac{\partial \bullet}{\partial P_{i}} = \frac{\partial \bullet}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial P_{i}} + \frac{\partial \bullet}{\partial x_{i}} \frac{\partial x_{i}}{\partial P_{i}} \text{ avec } (n_{i} = cte \implies x_{i} = cte) \text{ on aura}$$

$$\frac{\partial \bullet}{\partial P_{i}} = \frac{\partial \bullet}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial P_{i}} = \frac{1}{x_{i}} \frac{\partial \bullet}{\partial P} \text{ donc}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i}\bigg)_{T,n_i} = \frac{1}{x_i} \frac{\partial}{\partial n_i} (V)_{T,P,n_{j\neq i}} = \frac{v_{m,i}}{x_i}$$

$$1-3-3$$
 (1) $\Rightarrow \dot{a}$ T, et n_i cte

$$\triangleright d\mu = v_{m,i} dP.$$

$$\triangleright p_i = x_i P \implies \frac{dP_i}{P_i} = \frac{dP}{P} (n_i = cte \Rightarrow x_i = cte)$$

 $pour \, un \, \, m\'elange \, \, de \, \, gaz \, \, parfait \, \, \, v_{\scriptscriptstyle m,i} \, \quad = \, \frac{\partial}{\partial n_i} \bigg(\frac{n_i RT}{P} \bigg)_{\scriptscriptstyle T,P,n_{j\neq i}} = \frac{RT}{P} \frac{\partial n_i}{\partial n_i} = \frac{RT}{P} \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_i} \bigg(\sum_j n_j \bigg)_{\scriptscriptstyle T,P,n_{j\neq i}}}_{=\frac{\partial n_i}{\partial n_i} = 1} = \frac{\frac{\partial n_i}{\partial n_i}}{\frac{\partial n_i}{\partial n_i}} = \frac{\frac{\partial n_i}{\partial n_i}}{\frac{\partial n_i}$

$$\Rightarrow v_{m,i} = \frac{RT}{P} \Rightarrow d\mu = \frac{RT}{P}dP = \frac{RT}{P_i}dP_i$$

En intégrant entre P^0 et P_i on a

$$\mu(T,P) = \mu^{0}(T) + RT \ln(a_{A_{i}}) \qquad a_{A_{i}} = \frac{x_{i} \cdot P}{P^{0}}$$

Re marque : on pose $\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0}\right)$: potentiel da A_i pur à la pression P

$$\Rightarrow \left[\mu (T, P) = \mu^*(T, P) + RT \ln x_i \right]$$

1-3-4 Pour une phase condensée le volume molaire varie peu avec la pression $\Rightarrow \frac{\partial \mu_i}{\partial P}\Big|_{T,n_i} \approx 0$

Pour l'eau à 25°C
$$v_m = \frac{V}{n} = \frac{m/\rho}{m/M} = \frac{M}{\rho} = \frac{18gmol^{-1}}{1.g(ml)^{-1}} = 18ml \ll volume d'un gaz (22,4l)$$

(dans les mêmes conditions)

II-Exemples de systèmes à composition variable:

II −1 Système fermé → n'échange pas de la matière

$$II - 2 \quad dG(T, P, n_1, n_2) = \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P, n_1, n_2} dT + \frac{\partial G}{\partial P} \Big|_{T, n_1, n_2} dP + \frac{\partial G}{\partial n_1} \Big|_{P, T, n_2} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} \Big|_{P, T, n_1} dn_2$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

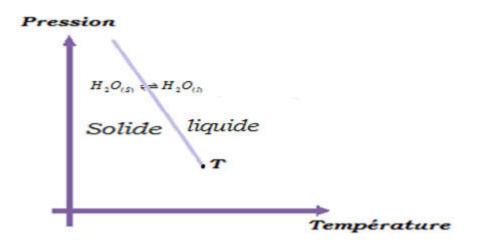
$$II - 3$$
 à T et P cte
$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \le 0$$

II-4 pour le système $A_1 \Longrightarrow A_2$ on a $dn_1 = -dn_2$ or à l'équilibre dG = 0

On a donc
$$\mu_1 = \mu_2$$

II – 2 Cas d'un corps pur sous deux phases, par exemple la fusion de la glace: $H_2O_s \rightleftharpoons H_2O_1$

$$\mu_{e,s}(T) = -291, 8-0, 0432.T \text{ et } \mu_{e,l}(T) = -285, 8-0, 0652.T.$$
 II $-2-1$



$$\begin{split} II - 2 - 2 \ lorsqu'il \ ya \ fusion \ l'équilibre & \ H_2O_s \Longrightarrow H_2O_l \ (*) \quad a \ lieu \\ \Rightarrow \mu_{e,s} = \mu_{e,l} \quad \Rightarrow \quad -291, \ 8 - 0, \ 0432.T_F \ = -285, \ 8 - 0, \ 0652.T_F. \\ \Rightarrow & \boxed{T_F = \frac{291, \ 8 - 285, \ 8}{0, \ 0652 - 0, \ 0432} = \ 272, 73 \ K} \quad \approx \quad 0^{\circ}C \end{split}$$

II-2-3 La chaleur latente molaire de fusion L_f correspond à l'enthalpie de réaction relative à (*) $\Rightarrow L_f = \Delta_r H^0 = h_{e,l} - h_{e,s}$ (h_i enthalpie molaire de A_i) d'autre part $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r^0 S$

$$\Rightarrow \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i}^{0} = \Delta_{r} H^{0} - T \Delta_{r}^{0} S$$

$$\Rightarrow \mu_{e,l}(T) - \mu_{e,S}(T) = \Delta_{r} H^{0} - T \Delta_{r}^{0} S$$

$$\Rightarrow -285, 8 - 0, 0652.T + 291, 8 + 0, 0432.T = \Delta_{r} H^{0} - T \Delta_{r}^{0} S$$

 $\Rightarrow \Delta_r H^0 = -285, 8 + 291, 8 = 6 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$$L_f = 6 \ KJ \ mol^{-1}$$

$$II - 2 - 4 \frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \bigg|_{P, n_j} = \frac{-\mu_i}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \bigg|_{P, n_j} = \frac{-\mu_i}{T^2} - \frac{S_{m,i}}{T} = \frac{-1}{T^2} (\mu_i - TS_{mi})$$

$$= \frac{-1}{T^2} \frac{\partial}{n_i} (G - T.S) \bigg|_{T, P} = \frac{-1}{T^2} \frac{\partial}{n_i} (H) \bigg|_{T, P} = \frac{-h_i}{T^2} \bigg|_{T, P}$$

$$\begin{split} II-2-5 \quad \grave{a}\,l\,'\acute{e}quilibre \quad \mu_{e,l} &= \mu_{e,s} \Rightarrow \mu_{e,l}^0 + RT.ln\;(x_{e,l}) = \mu_{e,s} \\ \Rightarrow &\frac{d}{dT}(\frac{\mu_{e,s} - \mu_{e,l}^0}{T}) = \frac{d}{dT}(R.ln\;(x_{e,l})) \quad avec \quad \mu_{e,l}^0 \approx \mu_{el} \; (phase\;condens\acute{e}e) \\ \Rightarrow &\frac{h_{e,l} - h_{e,s}}{T^2} = R.\frac{dln\;(x_{e,l})}{dT} \quad Soit \quad \boxed{\frac{dln\;(x_{e,l})}{dT} = \frac{L_f}{RT^2}} \; (**) \end{split}$$

II - 2 - 6 En intégrant (**) entre l'état où l'eau est pure et l'état de la solution de NaCl

On aura
$$\int_{1}^{x_{e,l}} dln \ (x_{e,l}) = \int_{T_f}^{T_f'} \frac{L_f}{RT^2} . dT \implies ln \ (x_{e,l}) = \frac{L_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f'} \right)$$
$$\Rightarrow \boxed{T_f' = \frac{1}{\frac{1}{T_f} - \frac{R.ln(x_{e,l})}{L_f}}}$$

$$\Rightarrow T_f = 271,58 \ K \approx -1,6^{\circ}C$$

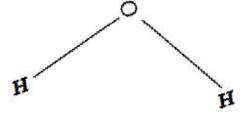
Application faire fondre la glace : L'addition de sel à l'eau baisse sa température de solidification. Exemples : l'eau de mer contient 3,5% de sels et gèle a-2°C. Une solution de NaCl à 10% gèlera à -6°, etc. Faites tomber du sel sur de la glace et chaque grain commencera à se dissoudre, formant un peu d'eau liquide autour de lui. S'il y a assez de sel, 15 minutes plus tard toute la glace est fondue

III Extraction liquide – liquide

III – Généralités :

$$III-1-1$$
 l'atome O contient 6 électrons de valence H contient un électron de valence H contient un électron de valence H liants et 2 non liants H

- ⇒ La géometrie est un tétraedre dont deux côtés sont sibstitués par 2 doublets non liants
- ⇒ géometrie coudée



III-1-2

 \triangleright constante diélectrique, ou permittivité relative, ε_r élevée : 78,5

L'attraction électrostatique est 80 fois plus faible quand on passe du vide dans l'eau : l'eau est qualifiée de solvant dissociant et dispersant, car les paires d'ions sont dissociées (les ions sont séparés)

⊳ Moment dipolaire grand (molécule polaire)

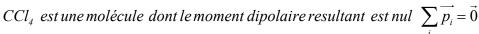
De la même façon, le moment dipolaire important de l'eau favorise la dispersion des charges dans des molécules polarisables, ou déjà polarisées : l'eau est qualifiée de solvant ionisant

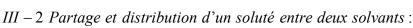
III-1-3 l'atome C contient 4 électrons de valence $\Rightarrow CCl_4 \ a \ la \ forme \ AB_4$ H contient 7 électrons de valence dont 6 appariés

⇒ La géometrie est un tétraèdre régulier

III-1-4*Un solvant dont les molécules ne peuvent pas céder de proton H^+ sont dits aprotiques. c'est le cas de CCl_{A} (ne contient pas de H^{+})

*Un solvant apolaire est constitué de molécules qui ne possèdent pas de moment dipolaire





$$K(T) = \frac{a_{og}}{a_{aq}} avec \quad \mu(T, P) = \mu^{0}(T) + RT \ln(a_{i}) \text{ on } a$$

$$K(T) = \frac{\exp(\frac{\mu_{og} - \mu_{og}^{0}}{RT})}{\exp(\frac{\mu_{aq} - \mu_{aq}^{0}}{RT})} = \exp\left(\frac{(\mu_{og} - \mu_{aq}) + (\mu_{aq}^{0} - \mu_{og}^{0})}{RT}\right) \dot{a} \ l'\acute{e}quilibre \ \mu_{og} = \mu_{aq} \ (Q \ II - 4)$$

$$D'o\grave{u} \qquad K(T) = \exp\left(\frac{\mu_{aq}^{0} - \mu_{og}^{0}}{RT}\right)$$

III.3. Influence des volumes des phases sur une extraction liquide – liquide

$$R_{A,og} = 100 \; \frac{.n_{A,totn,og}}{n_{A,totn,og} + n_{A,tot,aq}} = 100. \; \frac{\left[A\right]_{tot,og} \; V_{og}}{\left[A\right]_{tot,og} \; V_{og} + \left[A\right]_{tot,aq} \; V_{aq}}$$

$$n_{A,totn,og} + n_{A,tot,aq} \qquad [A]_{tot,og} V_{og} + [A]_{tot,aq} V_{aq}$$

$$divisons \ par \ [A]_{tot,aq} V_{aq} \Rightarrow R_{A,og} = 100. \frac{D \frac{V_{og}}{V_{aq}}}{D \frac{V_{og}}{V_{aq}} + 1} \Rightarrow \boxed{R_{A,og} = 100. \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{og}}}}$$

Rapport des volumes $\frac{V_{og}}{V_{aq}}$	0,1	1	10
Rendement (en %)	23,07%	75%	96,77

III.4. Exemple: extraction liquide – liquide de la glycine $H_2N - CH_2 - COOH$

III-4-1 La fonction amine peut fixer un $H^+ \Rightarrow$ comportement basique La fonction acide peut liberer un $H^+ \Rightarrow$ comportement acide

Les couples: 1)
$$H_2N - CH_2 - COOH / H_2N - CH_2 - COO^-$$

$$2)\,H_{3}N^{+}-CH_{2}-COOH\,/\,H_{2}N-CH_{2}-COOH$$

$$III - 4 - 2 \triangleright BH_2^+ : H_3N^+ + -CH_2 - COOH$$

$$\triangleright B^-$$
: $H_2N - CH_2 - COO^-$

Diagramme de prédominance :

$$III - 4 - 3 HOOC - CH_2 - NH_3^+ + H_2O = ^-OOC - CH_2 - NH_3^+ + H_3O^+ (1)$$

$$^-OOC - CH_2 - NH_3^+ + H_2O = ^-OOC - CH_2 - NH_2 + H_3O$$
 (2).

Avec $h = \lceil H^+ \rceil$:

*
$$ka_1 = \begin{bmatrix} BH^{\pm} \end{bmatrix} h / \begin{bmatrix} BH_2^{+} \end{bmatrix}$$

*
$$ka_2 = \begin{bmatrix} B^- \end{bmatrix} h / \begin{bmatrix} BH^{\pm} \end{bmatrix}$$

 $D'autre\ part > c_0 = \lceil BH_2^{\ +} \rceil + \lceil BH^{\pm} \rceil + \lceil B^- \rceil \ conservation$

*Vu les valeurs de pk_{a1} et pk_{a2} (1) sera déplacé beaucoup dans le sens direct et (2) est peu déplacé \Rightarrow Lorsqu'on dissout de la glycine dans l'eau, elle est essentiellement sous forme d'ion dipolaire $^-OOC - CH_2 - NH_3^+ (BH^\pm)$

$$d'où \quad c_0 \approx \left[BH^{\pm}\right] = \frac{\left[B^{-}\right]h}{ka_2} \Rightarrow \left[B^{-}\right] = \frac{\left[BH^{\pm}\right]ka_2}{h} \approx \frac{c_0 ka_2}{h}.$$

$$\Rightarrow : h + \left[BH_2^{+}\right] = \left[OH^{-}\right] + \left[B^{-}\right] \text{ neutralit\'e \'electrique}$$

OH⁻ négligeable devant B⁻et BH₂⁺

$$\Rightarrow \left[BH_{2}^{+}\right] + h = \left[B^{-}\right] \Rightarrow \left[B^{-}\right] = \frac{h.c_{0}}{k_{a1}} + h \quad (4)$$

(3) et (4)
$$\Rightarrow h^2 = \frac{c_0 ka_2}{1 + \frac{c_0}{k_{a1}}} \Rightarrow h = 8,87.10^{-7} \, \text{moll}^{-1} \Rightarrow pH = 6,05$$

verification des hypothèses:

$$\left[BH_{2}^{+}\right] \approx \frac{c_{0}h}{k_{a1}} = 1,9.10^{-6} \ll c_{0} \; ; \; \left[B^{-}\right] = \frac{\left[BH^{\pm}\right]ka_{2}}{h} \approx \frac{c_{0}ka_{2}}{h} = 2,28..10^{-6} \ll c_{0}$$

$$\left[OH^{-}\right] = \frac{K_{e}}{h} = 1,1.10^{-8} \approx \frac{1}{80}h$$

III-4-4 Dans la solution aqueuse BH^0 réagit avec l'eau : $BH^0+H_2O=B^-+H_3O^+$

$$et \ BH^0 + H_2O = BH_2^+ + OH^- \ d'autre \ part$$
:

$$pour \; BH^0 \; / \; B^- \; K_{a3} = \frac{\left[H^+\right] \left[B^-\right]}{\left[BH^0\right]} = \frac{\left[H^+\right] \left[B^-\right]}{\left[BH_2^+\right]} \cdot \frac{BH_2^+}{\left[BH^0\right]} = K_{a2} \cdot K_z$$

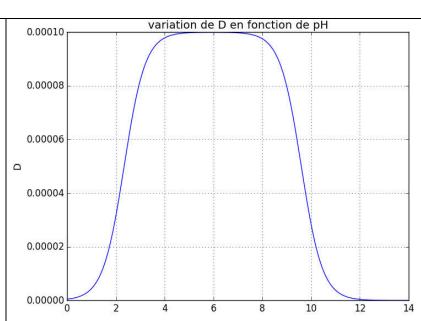
$$pour \ BH_{2}^{+} / BH^{0} : K_{a4} = \frac{\left[BH^{0}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[BH_{2}^{+}\right]} = \frac{\left[BH^{0}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[BH_{2}^{+}\right]} \frac{\left[BH^{0}\right]}{\left[BH^{\pm}\right]} = \frac{K_{a1}}{K_{z}}$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} BH^{0} \end{bmatrix}_{tot,aq} = \begin{bmatrix} BH^{0} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} B^{-} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} BH_{2}^{+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} BH_{2}^{+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} BH^{0} \end{bmatrix}_{aq} \cdot (1 + \frac{K_{a2} \cdot K_{z}}{[H^{+}]} + \frac{K_{z}}{K_{a1}} [H^{+}] + K_{z})$$

$$\Rightarrow D = \frac{\begin{bmatrix} BH^{0} \end{bmatrix}_{tot,aq}}{\begin{bmatrix} BH^{0} \end{bmatrix}_{tot,aq}} = \frac{\begin{bmatrix} BH^{0} \end{bmatrix}_{tot,aq}}{\begin{bmatrix} BH^{0} \end{bmatrix}_{aq} \cdot (1 + \frac{K_{a2} \cdot K_{z}}{[H^{+}]} + \frac{K_{z}}{K_{a1}} [H^{+}] + K_{z})} = \frac{K(T)}{1 + \frac{K_{a2} \cdot K_{z}}{[H^{+}]} + \frac{K_{z}}{K_{a1}} [H^{+}] + K_{z}}$$

$$\Rightarrow D = \frac{K(T)}{1 + K_{z} \cdot 10^{(pH - pk_{a2})} + K_{z} \cdot 10^{(-pH + pK_{a1})} + K_{z}}$$

from numpy import *
from matplotlib import pyplot as plt
x=linspace(0,14,500)
pka1=2.34
pka2=9.6
Kz=10000
def f(x):+
 return 1/(Kz+1+Kz*(10**(x-pka2)+10**(-x+pka1))) plt.plot(x,f(x))
plt.title("variation de D en fonction de pH")
plt.xlabel("pH")
plt.ylabel("D")
plt.grid()
plt.show()



le rendement de l'extraction est maximal pour pH=6

IV Extraction de l'uranium d'une solution phosphorique:

IV.1. Propriétés de l'uranium en solution aqueuse.:

$$IV.1.1 * x = 2 ; y = 4$$

* U possède 6 électrons devalence et pour avoir la structure gaz rare le plus proche il doit perdre les $6e^- \Rightarrow nombre d'oxydation + VI$

IV.1.2.

Espèce	U_{aq}^{3+}	U_{aq}^{4+}	UOH_{aq}^{3+}	$U0_{2aq}^{2+}$	$UO_2(OH)_{2,aq}$	$UO_2(OH)_{3aq}^-$	$U(OH)_{4,aq}$
Nombre d'oxydation	+]]]	+IV	+IV	+VI	+VI	+VI	+IV
Lettre d'identification	A	В	С	Е	F	G	D

$$UO_2(OH)_{2,aq} + 2e^- + 6H^+ \rightleftharpoons U_{aq}^{4+} + 4H_2O$$

$$\Rightarrow E = E^{0} + \frac{0.06}{6} log \left(\frac{\left[UO_{2}(OH)_{2,aq} \right] \left[H^{+} \right]^{6}}{\left[U_{aq}^{4+} \right]} \right) = E^{0} + 0.01 log \frac{\left[UO_{2}(OH)_{2,aq} \right]}{\left[U_{aq}^{4+} \right]} - 0.06 \ pH$$

La pente de la droite est donc -0,06

$$IV.1.4 * K_1 = \frac{\left[H_3O^+\right]^2 \left[UO_2(OH)_{2,aq}\right]}{\left[UO_{2,aq}^2\right]} \Rightarrow \left[H_3O^+\right] = \sqrt{K_1.\left[UO_{2,aq}^{2+}\right]}$$

Au frontière on a $\left[UO_{2,aq}^{2+}\right] = \left[UO_2(OH)_{2,aq}\right] \Rightarrow \left[H_3O^+\right] = \sqrt{K_1}. = 7.10^{-6} \, moll^{-1}$ $\Rightarrow \qquad \boxed{pH(E/F) = 5,15}$

*
$$UO_{2,aq}^{2+} + 4H_2O \Rightarrow UO_2(OH)_{2,aq} + 2H_3O^+ : K_1 = 10^{-10,3}$$

$$UO_{2,aq}^{2+} + 6H_2O \Rightarrow UO_2(OH)_{3,aq}^- + 3H_3O^+ : K_2 = 10^{-19,2}$$

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\left[UO_2(OH)_{3,aq}^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[UO_2(OH)_{2,aq}^-\right]} \quad au \quad frontière \quad \left[UO_2(OH)_{3,aq}^-\right] = \left[UO_2(OH)_{2,aq}^-\right]$$

$$\Rightarrow \left[H_3O^+\right] = \frac{K_2}{K_1} \quad \Rightarrow \quad pH(F/G) = 8,9$$

$$IV.1.5 * pour \Delta_1 \qquad E = -0,06 \ pH \qquad (Le \quad couple \ H_3O^+/H_2)$$

$$pour \Delta_2 \qquad E = 1,23 - 0,06 \ pH \quad (Le \quad couple \ O_2/H_2O)$$

* Les espèces thermodynamiquement stables de l'uranium en milieu aqueux aéré sont ceux qui présentent un domaine d'intersection avec le domaine de stabilité de l'eau (entre Δ_1 et Δ_2)

Soient U_{aq}^{4+} ; UOH_{aq}^{3+} ; $U0_{2aq}^{2+}$; $UO_{2}(OH)_{2,aq}^{-}$; $UO_{2}(OH)_{3aq}^{-}$; $U(OH)_{4,aq}^{-}$

IV.2. Extraction de l'uranium des solutions d'acide phosphorique.

$$IV.2.1 - n_{0}(A) = n_{aq}(A) + n_{og}(A) \implies [A]_{aq,0} V_{aq} = [A]_{aq1} V_{aq} + [A]_{og} V_{og}$$

$$or \quad D = \frac{[A]_{og}}{[A]_{aq1}} \quad alors \quad [A]_{aq1} = [A]_{aq,0} - D.[A]_{aq1} \cdot \frac{V_{og}}{V_{aq}} = [A]_{aq,0} - D.[A]_{aq1} \quad (V_{og} = V_{aq})$$

$$\Rightarrow D = \frac{[A]_{aq,0} - [A]_{aq1}}{[A]_{aq1}} = \frac{[A]_{aq,0}}{[A]_{aq1}} - 1 \qquad (6)$$

$$d'autre\ part\ on\ a\ (III-3)\ R = 100. \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{og}}} = 100. \frac{D}{D+1} = 100 \frac{\frac{\lfloor A \rfloor_{aq,0}}{\lceil A \rfloor_{aq1}} - 1}{1 + \frac{\lfloor A \rfloor_{aq,0}}{\lceil A \rfloor_{aq1}} - 1} = 100 \frac{\lceil A \rfloor_{aq,0} - \lceil A \rfloor_{aq1}}{\lceil A \rfloor_{aq,0}} = 100 \frac{\lfloor A \rfloor_{aq,0} - \lceil A \rfloor_{aq1}}{\lceil A \rfloor_{aq,0}} = 100 \frac{\lfloor A \rfloor_{aq,0}}{\lceil A \rfloor_{aq,0}} = 100 \frac{\lceil A \rfloor_{aq,0}}{\lceil A \rceil_{aq,0}} = 100 \frac{\lceil A \rceil_{aq,0}}{\lceil A \rceil_{aq,0}} = 100 \frac{\lceil A \rceil_{$$

$$\Rightarrow R_{A,og} = 100. (1 - \frac{[A]_{aq1}}{[A]_{aq,0}}) = 70\%$$

 $IV.2.2 \quad (6) \Rightarrow \left[A\right]_{aq1} = \frac{\left[A\right]_{aq,0}}{1+D}, \ pour \ la \ deuxième \ extraction \ on trouve de la \ même façon$ $que \ \left[A\right]_{aq2} = \frac{\left[A\right]_{aq,1}}{1+D} = \frac{\left[A\right]_{aq,0}}{(1+D)^{2}}. \quad ET \ ainsi \ de \ suite \ Apès \ la \ n^{ième} \ extraction \ on \ a$ $\left[A\right]_{aqn} = \frac{\left[A\right]_{aq,0}}{(1+D)^{n}}. \quad Avec \quad R = 100. \frac{\left[A\right]_{aq,0} - \left[A\right]_{aqn}}{\left[A\right]_{aq,0}} = 100. (1 - \frac{1}{(1+D)^{n}})$ $\Rightarrow \frac{1}{(1+D)^{n}} = 1 - \frac{R}{100} \Rightarrow -n. ln \ (1+D) = ln \ (1 - \frac{R}{100})$ $(6) \Rightarrow D = \frac{2.10^{-4}}{6.10^{5}} - 1 = \frac{7}{3}$

$$\Rightarrow n = \frac{-ln(1 - \frac{R}{100})}{ln(1+D)} = 3,82$$

le nombre n d'extractions successives à réaliser pour que 99 % de l'uranium soit récupéré est n=4

IV.2.3 d'après (III – 3)
$$R = 100.$$
 $\frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{og}}} \Rightarrow D + \frac{V_{aq}}{V_{og}} = \frac{100D}{R}$

$$(D = \frac{7}{3}) \qquad \Rightarrow \frac{V_{aq}}{V_{og}} = \frac{100D}{R} - D \quad \Rightarrow \frac{V_{og}}{V_{aq}} = \frac{1}{\frac{100D}{R} - D} = 42,42$$

Le volume de phase organique est 10,6 fois plus grand que le volume utilisé si l'extraction était successive

D'où une extraction successive est plus économique donc recomandée