

PHYSIQUE-CHIMIE
Analyse de documents scientifiques

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

L'analyse proposée dans le sujet s'appuie sur différents documents scientifiques présentés à la suite des questions. Elle mobilise également les acquis personnels dans le cadre de la préparation au concours. Des données complémentaires sont situées dans l'annexe page 12 à la fin de l'énoncé.

Des molécules chélatrices greffées sur des nanoparticules magnétiques pour la décontamination d'eaux polluées par des sels d'uranium.

De tous les éléments toxiques, deux sont le plus souvent ancrés dans l'imagination populaire comme synonymes de désastre et de destruction : l'uranium, symbole de la bombe atomique « Little Boy » qui a dévasté Hiroshima, et le césium, avec son isotope ^{137}Cs , symbole des contaminations radioactives produites par les catastrophes qui ont frappé le nucléaire civil, comme celle de la centrale de Tchernobyl. L'uranium est un métal lourd relativement rare, dont des traces se retrouvent dans la nourriture et les eaux. Toutefois, son usage aussi bien militaire que civil est largement répandu, ce qui explique que l'exposition des militaires et des civils à ce métal soit fréquente. L'uranium causant des dommages osseux et rénaux et s'avérant neurotoxique par accumulation dans le cerveau, la décontamination des personnes et des surfaces exposées à ce métal revêt une importance capitale et constitue un problème majeur de santé publique. Dans la suite,

l'uranium sera considéré sous sa forme uranyle UO_2^{2+} .

Présentation générale de la stratégie

Le principe général de la stratégie de décontamination d'eaux polluées par des sels d'uranium, tel qu'il est proposé sur la **figure 1** en page suivante, repose sur le pouvoir complexant élevé en milieu aqueux de petites

molécules organiques pour les cations uranyles UO_2^{2+} . Afin de rendre la technique plus pratique et plus efficace, ces molécules sont généralement immobilisées sur un support magnétique de taille nanométrique. Sur l'exemple proposé, une molécule qui appartient à la famille des diamidoxines, est fixée de manière covalente sur des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer préalablement préparées. Le système résultant est ensuite mis au contact d'une eau polluée par des cations uranyles (**figure 1-A**) et soumis à une vive agitation. À l'aide d'un aimant puissant, les nanoparticules qui étaient initialement en suspension sont agrégées sous forme d'un précipité (**figure 1-B**), qui est pour finir séparé de la phase liquide. La qualité de l'extraction des cations uranyles par le système présenté est évaluée en dosant : (i) la quantité résiduelle de cations dans la solution purifiée par une technique de type spectrométrie de masse, et (ii) la quantité d'uranium fixé sur le support en utilisant une technique de type analyse élémentaire.

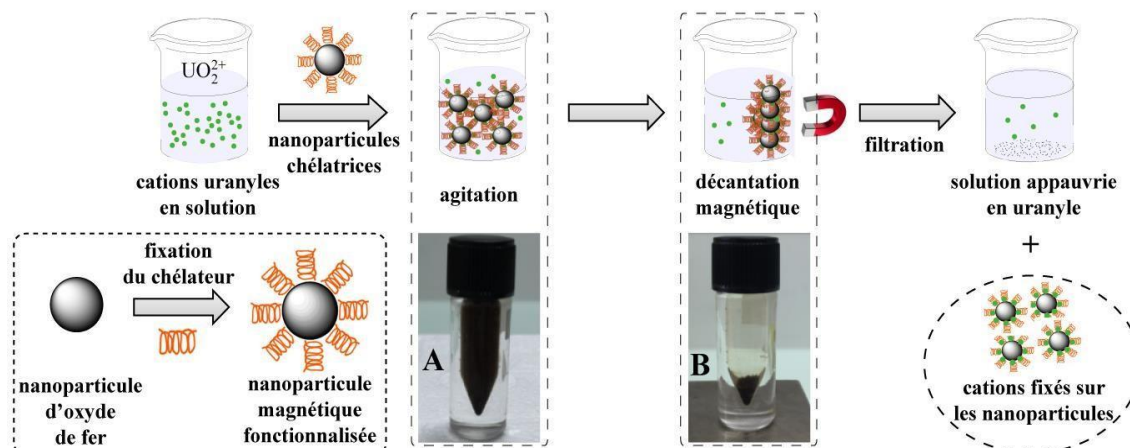


Figure 1 : présentation du principe général de la décontamination d'eaux polluées par des sels d'uranium

La synthèse des nanoparticules en milieu polyol est décrite dans le **document 1**, tandis que les transformations du noyau de l'uranium sont étudiées dans le **document 2**. Le **document 3** détaille la synthèse de la diamidoxine qui est fixée sur les nanoparticules selon les protocoles du **document 4**. Enfin l'efficacité de la fonctionnalisation des nanoparticules, puis la fixation des cations uranyles sont quantifiées par des techniques récentes dans les **documents 5, 6 et 7**. Ces sept documents sont regroupés en fin de problème. Leur étude est découpée en trois parties *largement indépendantes*. Une classification périodique est également fournie.

QUESTIONS

1. Questions sur des notions du programme en lien avec la thématique

A. Synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer (les questions 1.1 à 1.6 font référence au document 1)

La synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer selon la méthode polyol aboutit à l'obtention de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) ou de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) selon les conditions opératoires utilisées.

1.1. Déterminer la configuration électronique fondamentale de l'atome de ${}^{26}_{26}\text{Fe}$, en rappelant le nom des principes utilisés pour effectuer cette construction.

1.2. Préciser ses électrons de cœur et de valence, et construire le schéma de remplissage de ses sous-couches de valence.

1.3. Indiquer à quelle période, quelle colonne, puis quel bloc de la classification périodique appartient l'atome de fer.

1.4. Dédire de la question 1.2 la configuration électronique de(s) l'ion(s) usuel(s) de l'atome de fer, sachant qu'une sous-couche d à demi-remplie conduit à une stabilité plus grande.

1.5. Donner le(s) degré(s) d'oxydation du fer dans les oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

1.6. Conclure sur le type de réaction qu'a subi le fer au cours de la préparation des nanoparticules.

B. La fission de l'atome d'uranium 235 (les questions 1.7 à 1.12 font référence au document 2)

La production de l'énergie électrique française est essentiellement d'origine nucléaire. Dans les réacteurs nucléaires des centrales, la production d'énergie repose sur la fission de l'isotope 235 de l'uranium.

Lorsqu'un neutron heurte un noyau d'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$, un des modes de fission possible conduit à la formation d'un noyau de cérium ${}^{146}_{58}\text{Ce}$, d'un noyau de sélénium ${}^{85}_Z\text{Se}$, et à un nombre n de neutrons.

1.7. Écrire l'équation complète de cette réaction nucléaire. Dédire les valeurs de n et de Z .

1.8. Calculer la variation de masse Δm , exprimée en u.m.a., qui accompagne la fission d'un noyau d'uranium 235.

1.9. Calculer pour une mole d'uranium 235, l'énergie ΔE libérée par cette réaction de fission exprimée en J puis en MWh.

1.10. Commenter la valeur obtenue. Indiquer à partir du **document 2** s'il est effectivement possible d'obtenir cette quantité d'énergie à partir de l'uranium utilisé dans les cœurs des centrales nucléaires françaises.

L'uranium 238 est dit fertile car il est capable de capturer un neutron rapide, puis par deux désintégrations β^- , de se transformer en quelques jours en plutonium, un radionucléide qui subira également une fission s'il capte à son tour un neutron.

1.11. Écrire la suite de réactions nucléaires, qui procèdent toutes par émission β^- , expliquant la transformation en plutonium de l'isotope de l'uranium le plus abondant.

La fission de l'uranium 235 produit, entre autres nucléides, le césium ${}^{137}_{55}\text{Cs}$ qui est émetteur radioactif β^- . Le noyau baryum issu de cette désintégration se trouve dans un état d'énergie excité, puis passe dans son état fondamental.

1.12. Écrire l'équation bilan de la désintégration β^- , puis indiquer comment se manifeste la désexcitation du noyau ainsi obtenu.

C. Propriétés de l'uranium en solution aqueuse (les questions 1.13 à 1.19 font référence au diagramme potentiel-pH de l'uranium et aux tableaux 4 et 5 situés en annexe)

Dans cette partie, les propriétés de l'uranium en solution aqueuse sont examinées, en particulier pour connaître la stabilité des différentes espèces impliquées. Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium établi pour une concentration d'uranium dissous égale à $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, a été obtenu en tenant compte des

espèces $U_{(aq)}^{3+}$, $U_{(aq)}^{4+}$, $U(OH)_{(aq)}^{3+}$, $UO_{2(aq)}^{2+}$, $UO_2(OH)_{2(aq)}$, $UO_2(OH)_{3(aq)}^-$ et $U(OH)_{4(aq)}$. La convention utilisée stipule que sur la frontière entre deux espèces solubles, leurs concentrations sont égales.

1.13. Déterminer le degré d'oxydation de l'uranium dans tous les composés cités.

1.14. Donner les noms en nomenclature systématique des complexes $U(OH)_{4(aq)}$ et $UO_2(OH)_{3(aq)}^-$, un atome d'oxygène lié directement au métal correspondant au préfixe oxo.

1.15. Faire correspondre à chacune des lettres A à G une des espèces de l'uranium proposées.

1.16. Donner l'équation du segment de droite séparant les domaines correspondant aux lettres B et E.

Aux concentrations de sel d'uranium utilisées dans les expériences de dépollution, les hydroxydes d'uranium ne précipitent pas. Par contre les espèces cationiques de l'uranium sont hydrolysées au contact de l'eau pour former des complexes, pour lesquels les constantes de formation sont regroupées dans le **tableau 4** de l'annexe.

1.17. Écrire les équilibres de complexation traduisant l'hydrolyse de l'uranyle $UO_{2(aq)}^{2+}$, puis en déduire à quel pH se situent les frontières séparant les espèces qui correspondent aux lettres E et F, puis F et G.

1.18. Indiquer à quels couples redox correspondent les droites pointillées décroissantes du digramme E-pH. Conclure sur la nature des espèces thermodynamiquement stables de l'uranium en milieu aqueux *aéré*. Le cation uranyle est notamment produit dans la phase de retraitement du combustible. Pour ce faire, les barres irradiées qui contiennent encore majoritairement de l'uranite $UO_{2(s)}$ sont dissoutes dans de l'acide nitrique HNO_3 (concentré à 75 %).

1.19. Écrire la réaction qui se produit dans ces conditions, calculer sa constante d'équilibre, puis commenter la valeur obtenue. La démonstration de l'expression de cette constante n'est pas demandée.

D. Synthèse d'une molécule de diamidoxime portant une fonction acide carboxylique (les questions 1.20 à 1.26 font référence au document 3)

1.20. Représenter la molécule d'hexamine dans l'espace en perspective. Préciser quelle conformation adopte le cycle à 6 chaînons qui se trouve dans le plan de la feuille.

1.21. Une valeur de pK_a égale à 5,9 a été mesurée en solution aqueuse pour la molécule d'hexamine. Dire à quel couple acido-basique correspond cette valeur, puis la comparer à celle de la triméthylamine qui vaut 9,9.

1.22. Écrire les premières étapes du mécanisme de la réaction de l'ion cyanure (CN^-) sur une molécule d'hexamine afin de mettre en évidence la formation d'une première molécule d'iminodiacétonitrile. On indique que le pK_a de l'acide cyanhydrique HCN a une valeur égale à 9,7.

1.23. Écrire l'équation de réaction globale de formation de l'iminodiacétonitrile à partir de l'hexamine dans les conditions de pH utilisées. On rappelle que le couple NH_4^+/NH_3 a une valeur de pK_a égale à 9,2. Donner les noms des deux types de réaction qui se produisent au cours de la préparation de l'iminodiacétonitrile à partir de l'hexamine.

1.24. Proposer une structure pour la molécule numérotée **1**. Compléter le mécanisme proposé sur la **figure 4** qui détaille le rôle d'activateur joué par la DMAP (*N,N*-diméthyl-4-aminopyridine) lors de la formation de **1**. Indiquer sous quelle forme peut exister **1** en milieu neutre.

1.25. Imaginer un mécanisme plausible pour obtenir la molécule de DAMD à partir de **1**. L'hydroxylamine est utilisée en solution aqueuse avec une concentration massique égale à 50 %, et le pK_a du couple NH_3OH^+/NH_2OH a une valeur égale à 6,2. On indique que la fonction nitrile CN joue un rôle analogue à la fonction carbonyle vis à vis de l'addition d'un nucléophile.

1.26. Proposer une voie de synthèse de la DAMDP, dont la structure est donnée au **document 6**, en utilisant l'hexamine comme produit de départ.

2. Analyse approfondie des documents

A. Synthèse des nanoparticules (les questions 2.1 à 2.6 font référence aux documents 1, 3, et 4)

2.1. Décrire en quelques lignes le protocole utilisé pour préparer les nanoparticules en mettant l'accent sur ce qui différencie les conditions A, B, et C reportées dans le **tableau 1** du **document 1**.

2.2. Expliquer pourquoi l'ébullition du milieu réactionnel est observée à une température inférieure à la température d'ébullition des polyols purs sous pression atmosphérique.

Un paramètre important a émergé des études réalisées lors de ces synthèses, le taux d'hydrolyse n_{H_2O}/h défini comme le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles de cation $h = \frac{n_{H_2O}}{n_{Fe^{2+}}}$ métallique présent dans le milieu comme précisé ci-contre, h étant égal à 22,5 puis 2,25 et 1 pour les synthèses effectuées selon les conditions A, B, et C respectivement.

2.3. Faire le lien entre le taux d'hydrolyse h et une caractéristique des particules représentées sur les clichés du **tableau 1**, qui sont obtenus à grossissement identique en microscopie électronique à transmission, en proposant une interprétation. On pourra admettre que la formation des nanoparticules débute pendant les phases I et II de l'expérience, et que leur croissance se fait au moment du pallier d'ébullition (phase III).

2.4. Justifier le fait que les chercheurs aient introduit une fonction acide carboxylique dans la molécule de DAMD qu'ils ont préparée.

2.5. Indiquer comment se fait la fixation des molécules d'APTES à la surface des nanoparticules.

2.6. Rappeler le nom de la réaction qui se produit lors de la fixation de DAMD sur les nanoparticules fonctionnalisées par l'APTES.

B. Détermination de l'efficacité du greffage des fonctions amines (les questions 2.7 à 2.16 font référence au **document 5**)

2.7. Proposer une forme pour la molécule de la **figure 7** appelée bleu de Ruhemann expliquant sa forte absorption dans le domaine du visible.

2.8. La molécule **2** de la **figure 7** est en équilibre avec l'intermédiaire imine issu de la condensation de la nihydrine avec une fonction amine. Préciser la relation structurale existant entre la molécule **2** et l'intermédiaire imine, ainsi que le nom de la réaction qui transforme l'une en l'autre. Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de la 2-aminoindane-1,3-dione qui résulte de la transformation de la molécule **2**.

Si les conditions ne sont pas bien respectées en réalisant le test de Kaiser, il se forme de l'hydrindantine dont la structure est représentée ci-contre. On explique la formation de cette molécule par une hydrolyse préalable de la 2-aminoindane-1,3-dione.

2.9. Résumer la série de transformations à partir de la 2-amino-1,3-indanedione expliquant la formation de l'hydrindantine. Les mécanismes ne sont pas demandés.

2.10. Indiquer s'il est préférable, voire nécessaire, d'éviter la formation de la molécule d'hydrindantine pendant le dosage.

2.11. Énoncer la loi de Beer-Lambert, puis à partir de la courbe d'étalonnage du **document 5**, calculer l'absorptivité molaire exprimée en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ du composé bleu à 578 nm. La longueur de la cellule utilisée pour faire les mesures d'absorbance est égale à 0,1 dm.

2.12. Calculer les concentrations molaire ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et massique ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) équivalentes en APTES libre.

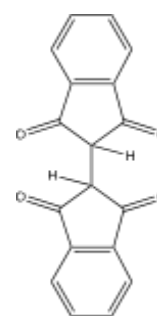
Les nanoparticules d'oxyde de fer sont assimilées à des sphères de 10 nm de diamètre et de masse volumique égale à $4,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2.13. Calculer la surface, le volume, puis la masse d'une seule nanoparticule.

2.14. Dédurre le nombre de molécules d'APTES greffées sur une des nanoparticules.

2.15. Calculer ensuite le nombre de molécules d'APTES greffées par nm^2 de bille magnétique. Une analyse plus précise des billes par thermogravimétrie a conduit à un pourcentage en partie organique égal à 4,6 ; calculer l'incertitude relative entre cette mesure et le résultat du calcul précédent.

2.16. En supposant que seulement 25 % des fonctions amines fixées sur une nanoparticule réagissent avec la molécule de DAMD, et qu'ensuite chaque molécule de DAMD soit capable de complexer un cation uranyle, calculer la concentration maximale théorique d'ions uranium qui pourrait être extraite en utilisant de telles particules.



C. Complexation du cation uranyle (les questions 2.17 à 2.22 font référence au **document 6**)

La capacité de complexation du cation uranyle UO_2^{2+} est étudiée en choisissant comme ligand la molécule DAMDP dont la structure est donnée dans le **document 6**. La technique utilisée pour cette étude est la microcalorimétrie de titration isotherme (MTI), le ligand noté L étant titré par les ions uranyles qui sont notés M. Les résultats obtenus sont présentés dans le **document 6**.

2.17. Indiquer pourquoi la molécule DAMD ne peut être utilisée pour cette étude.

2.18. En faisant l'hypothèse qu'une seule molécule de L se complexe avec l'uranyle M, donner l'expression littérale de la constante de réaction notée β pour la formation du complexe en fonction des concentrations des différentes espèces.

2.19. Les manipulations de microcalorimétrie sont réalisées à pression, température, et volume constants. Décrire en quelques lignes les courbes présentées sur le **document 6**.

2.20. Relier la quantité de chaleur échangée au cours du dosage à l'enthalpie standard de la réaction de complexation. En utilisant le **document 6**, donner la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

2.21. Sachant que la constante β vaut 10^5 à 298 K, calculer les valeurs de l'enthalpie libre standard ainsi que celle de l'entropie standard pour la réaction de complexation. À partir des valeurs obtenues, dire si la réaction est tirée par la contribution enthalpique ou entropique.

2.22. Indiquer si l'hypothèse faite au départ était justifiée.

D. Test de l'adsorption de l'uranyle sur les nanoparticules fonctionnalisées (les questions 2.23 à 2.27 font référence au **document 7**)

2.23. À partir des informations fournies dans le **document 7** et les données expérimentales du **tableau 2**, retrouver par une régression linéaire, dont on donnera le coefficient de détermination, l'équation de la droite

$$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$$

2.24. D'après les résultats précédents, commenter la validité du modèle utilisé.

2.25. En utilisant les informations du **document 7**, calculer la capacité de chélation maximale $q_{\max}$ ainsi que la constante K_L .

2.26. En déduire la valeur de R_L quand la valeur de C_0 est égale à $0,145 \text{ g.L}^{-1}$.

2.27. Conclure sur la nature de l'adsorption.

3. Approche critique et prospective sur le thème (les questions 3.1 à 3.5 font référence aux **documents 1 et 3 à 7**)

3.1. Proposer un point de vue critique sur les avantages et les inconvénients du recours aux nanoparticules magnétiques dans la décontamination des cations de métaux lourds.

3.2. Indiquer quel aspect très important n'a pas été abordé dans cette étude.

3.3. Indiquer s'il est possible de rendre le système utilisé recyclable. Dans l'affirmative, proposer un protocole expérimental.

3.4. Dire si le système décrit a vocation d'être mis en œuvre pour décontaminer les surfaces et les sols. Discuter ce point en quelques lignes.

3.5. Citer une autre technique ou méthode susceptible d'être utilisée dans la décontamination d'eaux polluées.

DOCUMENTS SCIENTIFIQUES

Document 1 : Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

La préparation des nanoparticules d'oxyde de fer est réalisée selon la méthode dite "polyol" en utilisant le montage présenté sur la **figure 2**, et les conditions opératoires du **tableau 1**. Selon les conditions employées, la taille des particules et la nature de l'oxyde formé sont différentes comme révélé par les clichés de microscopie électronique à transmission inclus dans le même tableau. Dans une préparation de ces nanoparticules, une quantité calculée d'éthanoate de fer (II) est ajoutée à 125 mL de solution d'un polyol ($\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_p\text{CH}_2\text{OH}$ p variant de 1 à 3) de manière à obtenir une concentration en ions ferreux de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. De l'eau distillée est ajoutée en quantité variable suivant la nature et la taille des particules souhaitées. Les suspensions de couleur noire obtenues en fin de réaction (durée totale 3 h) constituées de particules très oxydables, sont lavées plusieurs fois avec de l'eau bouillante, puis successivement avec de l'éthanol, de l'eau, puis à nouveau avec de l'éthanol avant d'être séchées à l'air à 50°C pendant plusieurs heures. A l'issue de cette étape les nanoparticules sont obtenues sous forme d'une poudre brune qui est utilisée telle quelle pour la préparation des pièges à uranyle. Même si les oxydes de fer et les hydroxydes de fer sont étudiés depuis longtemps, avec de nombreuses recherches en cours dans ce domaine, les mécanismes détaillés de leurs synthèses ne sont pas tous bien compris en raison des phénomènes complexes d'oxydation et d'hydrolyse qui ont lieu.

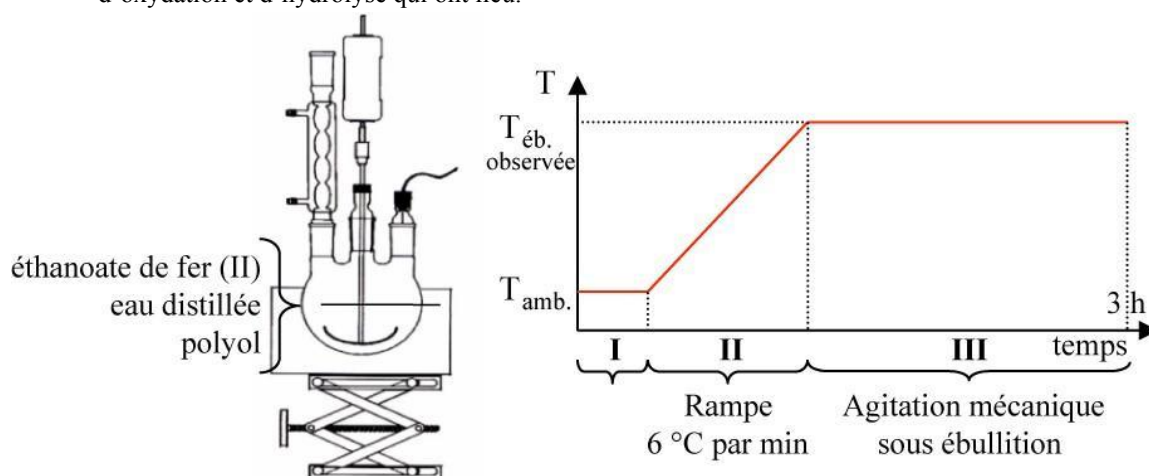


Figure 2 : Montage utilisé pour la préparation des nanoparticules d'oxyde de fer et conditions de chauffage

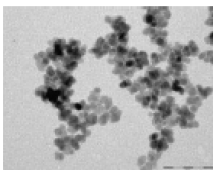
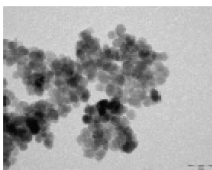
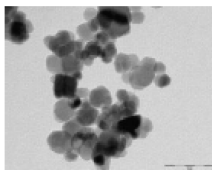
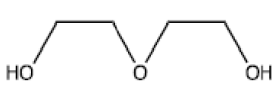
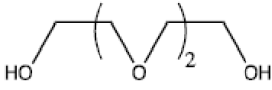
nanoparticules observées au microscope électronique en transmission			
	conditions A	conditions B	conditions C
n_{H_2O} (mol)	0,56	0,06	0,03
polyol			
$T_{ab. observée}$ en °C	169 (245) ^a	230 (288) ^a	250 (314) ^a

Tableau 1 : Images observées en microscopie électronique à transmission des nanoparticules d'oxyde de fer et conditions de préparation ; ^atempérature d'ébullition du polyol pur sous pression atmosphérique

Document 2 : La fission nucléaire de l'uranium

Quand le noyau d'un atome d'uranium est heurté par un neutron, ce noyau subit une fission, ce qui veut dire qu'il se fend en deux noyaux plus petits, appelés produits de fission comme schématisé sur la **figure 3**. Cette fission s'accompagne de la production d'un certain nombre de neutrons, lesquels pourront à leur tour aller heurter d'autres noyaux d'uranium, et ainsi de suite... C'est ainsi que la réaction en chaîne se propage.

Il convient de noter que seuls les neutrons sont mobiles au sein du réacteur, l'uranium se trouvant à l'état solide dans les barres de combustible. Les atomes - et donc leur noyau - ne sont pas mobiles, ce qui implique que les noyaux d'uranium se transforment sur place en produits de fission. L'uranium naturel est un mélange de plusieurs isotopes (abondance entre parenthèses) : l'uranium 234 (0,006 %), l'uranium 235 (0,720 %), et l'uranium 238 (99,274 %). Seuls les noyaux d'uranium 235 sont fissiles, c'est-à-dire capables de subir la fission. C'est ce qui conduit les exploitants à enrichir l'uranium naturel, pour le porter à un taux de 3 à 4 % d'uranium 235. En France, ces opérations complexes sont réalisées à l'usine du Tricastin (Drôme). Au cours de la réaction nucléaire, bien qu'ils ne soient pas fissiles, les noyaux *des noyaux* d'uranium 238 sont capables de capturer des neutrons en se transformant en noyaux de plutonium. Or cet atome est très radiotoxique, et de plus potentiellement très dangereux, puisqu'il sert à fabriquer les bombes atomiques. Ce dernier point constitue une des préoccupations majeures liée à la production d'électricité d'origine nucléaire.

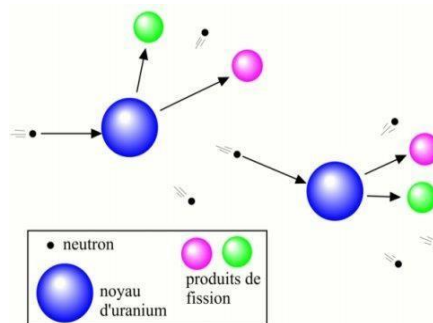


Figure 3 : Réaction en chaîne de fission

Document 3 : Synthèse de la molécule chélatrice

La diamidoxine fonctionnalisée qui est notée DAMD est une molécule qui porte de très nombreux doublets libres afin d'assurer un bon pouvoir complexant, notamment des espèces ayant une acidité de Lewis forte, tels les cations uranyles. La préparation de la DAMD s'effectue en quelques étapes en partant de la molécule d'hexamine comme détaillé sur la **figure 4**. L'hexamine peut elle-même être obtenue facilement par réaction de l'ammoniac sur le méthanal en solution aqueuse concentrée. L'hexamine est d'abord traitée par un excès d'acide cyanhydrique en milieu tamponné très légèrement acide pour former l'iminodiacétonitrile qui précipite dans le milieu par refroidissement. Ce dinitrile est ensuite opposé à l'anhydride glutarique (anhydride de l'acide pentanedioïque) en présence de *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP) pour conduire à la molécule numérotée 1.

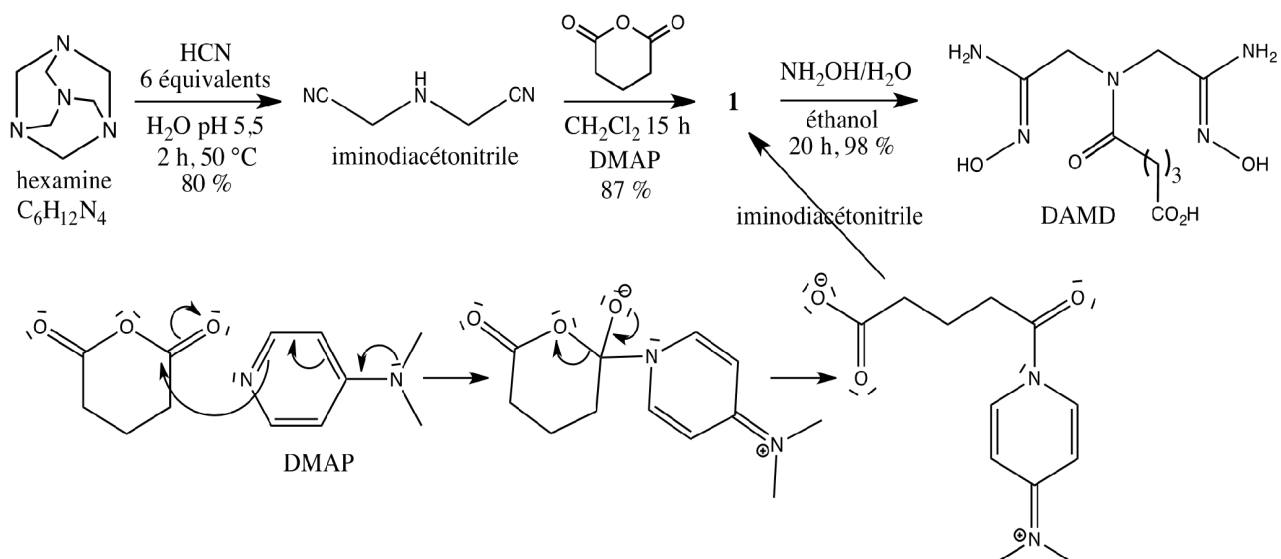


Figure 4 : Synthèse de la DAMD à partir de la molécule d'hexamine et rôle d'activation catalytique de la molécule de DMAP

Le mécanisme décrivant le rôle catalytique de la DMAP est explicité partiellement sur la **figure 1**. La dernière réaction de la molécule **1** avec un excès d'hydroxylamine (4 équivalents) en milieu éthanol aqueux fournit quantitativement la molécule de DAMD. Cette dernière est ensuite accrochée sur les nanoparticules qui ont préalablement fixé les molécules d'APTES selon le protocole de la **figure 5** du **document 4**.

Document 4 : Fonctionnalisation des nanoparticules

Afin de réaliser l'accroche covalente des molécules chélatrices à la surface des nanoparticules de maghémite un traitement préalable de leur surface est nécessaire. Cette opération est réalisée grâce à l'action prolongée sur les particules d'un dérivé triéthoxysilylé porteur d'un bras amine primaire, le 3-aminopropyltriéthoxysilane également noté APTES. La réaction se fait au reflux de l'éthanol dans des conditions strictes d'absence d'air et d'humidité car le composé utilisé est très réactif ; elle est schématisée sur la **figure 5**.

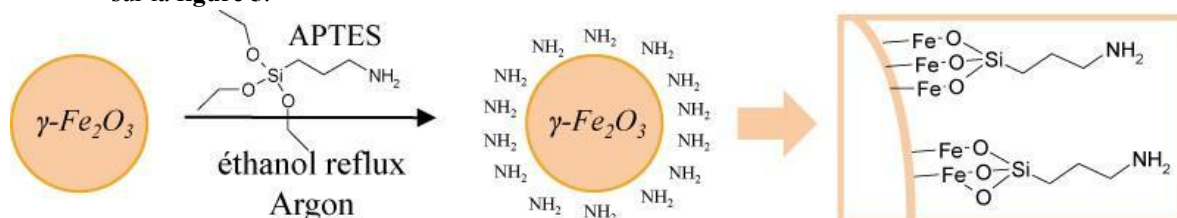


Figure 5 : Traitement de la surface des nanoparticules de maghémite par réaction avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane

Les molécules de DAMD sont ensuite fixées sur toute la surface des particules comme indiqué sur la **figure 6**. Seule une molécule de DAMD est représentée par souci de simplicité ; l'échelle n'est pas respectée entre les dimensions de la particule et celles des chaînes greffées.

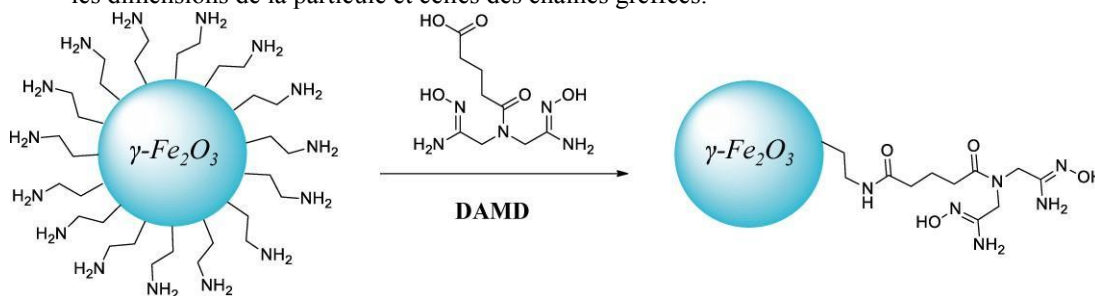


Figure 6 : Fixation des molécules de diamidoxine carboxylée pour obtenir les nanoparticules fonctionnalisées

Document 5 : Détermination du nombre de molécules d'APTES greffées par nanoparticule

Le taux de fonctionnalisation des nanoparticules par le 3-aminopropyltriéthoxysilane est évalué par un dosage des fonctions amines présentes en surface via un dosage colorimétrique appelé test de Kaiser. Le complexe formé suite à la réaction de la ninhydrine avec les amines primaires surfaciques absorbe en effet à

578 nm, la ninhydrine étant elle-même incolore. Une gamme d'étalonnage a été effectuée en mélangeant la ninhydrine à des solutions d'APTES de concentrations connues. Lorsque la ninhydrine est ajoutée en excès à une dispersion de nanoparticules, l'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration en fonctions amines. Par réaction avec la ninhydrine en excès, la fonction amine de l'APTES "libre" donne de fait naissance au même complexe que les fonctions amines fixées sur les nanoparticules, selon le chemin réactionnel présenté sur la **figure 7**. En reportant sur un graphique les points dont l'abscisse correspond à la concentration des solutions préparées et l'ordonnée à l'absorbance du complexe formé, on obtient la droite d'étalonnage représentée en **figure 8**.

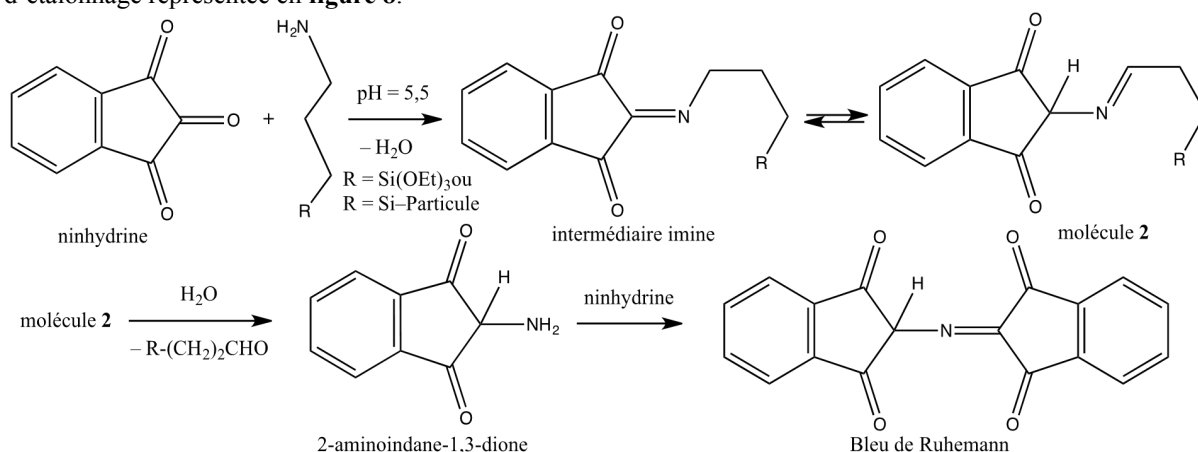


Figure 7 : Réaction de la ninhydrine avec la fonction amine primaire de l'APTES ou avec les fonctions amines présentes sur la surface des nanoparticules une fois qu'elles y ont été fixées

L'utilisation de cette courbe permet ensuite de déterminer, après réaction avec de la ninhydrine, la concentration équivalente en APTES à celle d'une suspension de nanoparticules recouvertes de molécules d'APTES. Pour cela, une suspension de nanoparticules recouvertes de molécules d'APTES (de concentration massique égale à 1 mg.mL⁻¹) greffées comme expliqué dans le document précédent en **figure 5**, a été diluée 5 fois et mise en contact avec une solution contenant de la ninhydrine. Après réaction et apparition de la coloration bleue caractéristique du test de Kaiser, une absorbance égale à 0,25 a été mesurée pour la solution surnageante.

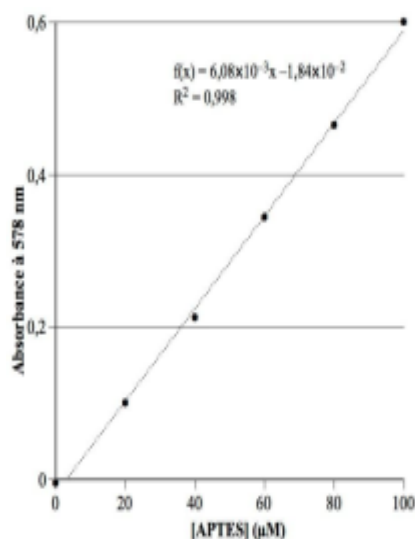
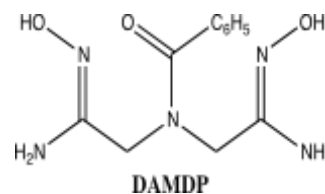


Figure 8 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance du complexe obtenu à partir d'APTES de concentration connue en μmol.L⁻¹ d'une solution de molécules

Document 6 : Affinité de l'uranyle pour la molécule chélatrice.

L'étude de l'affinité du cation uranyle pour la molécule de DAMDP représentée ci-dessous, est effectuée par microcalorimétrie de titration isotherme (MTI). La technique de MTI est un outil particulièrement puissant pour étudier les interactions entre deux molécules car elle permet d'effectuer une mesure directe de l'enthalpie de cette interaction, et d'accéder à la constante de réaction correspondante. Dans le cas d'un ligand qui forme un complexe avec un centre métallique, on parle de capacité de fixation ou d'affinité. Cette technique de calorimétrie consiste à titrer par des injections successives équivalentes d'une solution contenant le complexant (ici les cations uranyles) de concentration connue, une solution de concentration connue qui contient la DAMDP. Un schéma simplifié de la cellule est présenté sur la **figure 9**. Après chaque injection, l'appareil mesure le flux de chaleur au travers de la paroi de la cellule de travail (ΔT), la précision sur la variation de la température étant de quelques millièmes de degré Celsius. En intégrant le signal du pic par rapport au temps, on obtient la chaleur



dégagée (ou absorbée) à chaque injection, comme représenté sur la **figure 10** pour l'ensemble de l'expérience. La chaleur mesurée est égale à la somme du travail d'injection, des chaleurs de dilution du ligand et du cation, et de celle dégagée (ou absorbée) par la formation du complexe ; les deux chaleurs de dilution et le travail d'injection sont déterminés par des expériences supplémentaires.

Tout au long du dosage, un ordinateur calcule la chaleur échangée normalisée de la réaction qui est tracée en fonction de la variation du rapport molaire $[\text{cation}]_{\text{total}}/[\text{ligand}]_{\text{total}}$ (**figure 10**). En utilisant un modèle pour représenter l'interaction UO_2^{2+} -DDAMDP, dont le plus simple est celui d'une interaction de type 1 pour 1, il est possible, par ajustement aux données expérimentales, d'extraire les paramètres thermodynamiques ΔH° et β caractérisant la réaction de complexation, et de déduire sa stœchiométrie (ligne pointillée verticale).

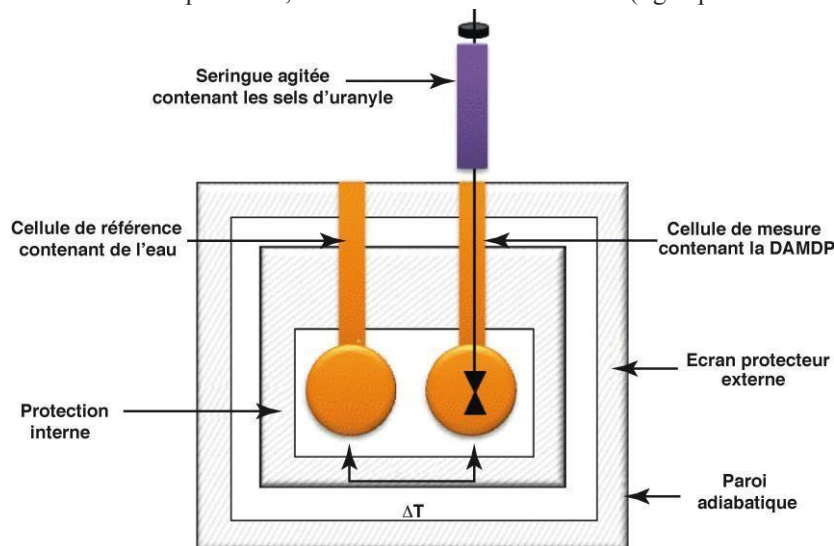


Figure 9 : Schéma simplifié de la cellule utilisée pour les expériences de microcalorimétrie de titration isotherme

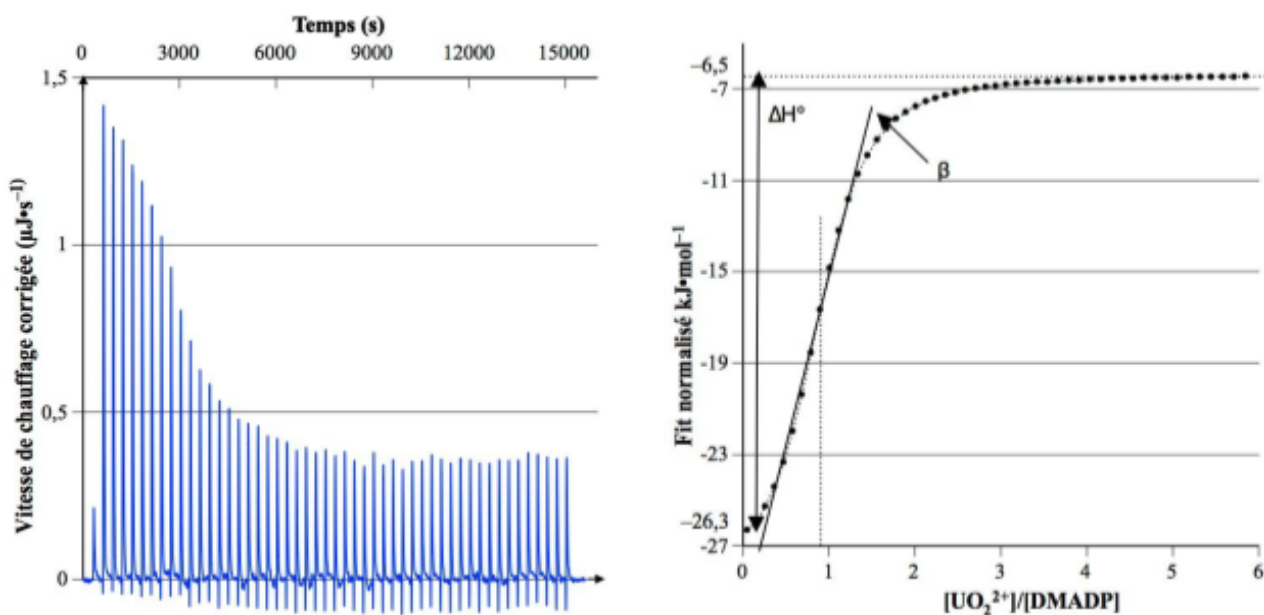


Figure 10 : Thermogramme de l'interaction entre la DAMDP et l'uranyle (à gauche) ; fit de la chaleur dégagée (ou absorbée) en fonction du rapport molaire $[\text{cation}]_{\text{total}}/[\text{ligand}]_{\text{total}}$ (à droite)

Document 7 : Adsorption de l'uranyle sur les nanoparticules fonctionnalisées

Les nanoparticules fonctionnalisées ont été mises en contact des solutions contaminées en uranium comme schématisé dans la présentation (page 2). Après une décantation magnétique, la concentration de l'uranium résiduel présent dans le surnageant sous forme de cations uranyles a été déterminée par une technique d'analyse élémentaire. De la variation entre la concentration massique initiale en ions uranium (C_i en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et la concentration massique résiduelle à l'équilibre dans le surnageant (C_e en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), la capacité d'adsorption des

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} V$$

particules à l'équilibre notée q_e a été déterminée à partir de la relation : , où m est la quantité de nanoparticules utilisée en mg, et V le volume de la solution contaminée en mL. La capacité d'adsorption q_e renseigne sur l'efficacité du système dans l'opération de décontamination : plus q_e est grand, meilleure est la chélation de l'uranium.

Les données expérimentales ont été évaluées à l'aide du modèle de Langmuir qui permet de déterminer la

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}}$$

capacité d'adsorption maximale ($q_{\max}$) à partir de l'équation suivante : où K_L est la constante de Langmuir.

Ce modèle suppose qu'il se fixe une monocouche d'ions uranyles à la surface des nanoparticules, et qu'il n'existe qu'un nombre fini de sites *identiques* de fixation. Pour différents essais effectués avec des quantités variables de nanoparticules, les résultats obtenus sont consignés dans le **tableau 2**.

À partir de la valeur de K_L , il est facile de déterminer la quantité

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{où } C_0 \text{ représente la concentration massique initiale en ions uranium exprimée en mg.L}^{-1}.$$

La valeur de R_L renseigne sur le pouvoir absorbant du support :

$R_L > 1$: adsorption défavorable ;

$0 < R_L < 1$: adsorption favorable ;

$R_L = 0$: adsorption irréversible.

C_e (mg•L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)
5	55,55
15	88,24
30	93,75
45	102,27
70	111,11

Tableau 2 : Valeurs de q_e calculées pour différentes concentrations des cations uranyles à l'équilibre

ANNEXE

Données à 298 K

$$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06V$$

; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $K_e = 10^{-14}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,7 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{APTES}) = 221,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse de quelques particules	Masse de quelques noyaux	Autres grandeurs
$m_{\text{proton}} = 1,6726.10^{-27} \text{ kg}$	$m_{235\text{U}} : 234,9935 \text{ u.m.a.}$	$1 \text{ u.m.a.} = 1,6606.10^{-27} \text{ kg}$
$m_{\text{neutron}} = 1,6749.10^{-27} \text{ kg}$	$m_{146\text{Ce}} : 145,8782 \text{ u.m.a.}$	$c = 2,9979.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
$m_{\text{électron}} = 9,1094.10^{-31} \text{ kg}$	$m_{85\text{Se}} : 84,9033 \text{ u.m.a.}$	$q_e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

Tableau 3 : Données diverses

Composé	$\text{U}(\text{OH})^{3+}(\text{aq})$	$\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_3(\text{aq})$
$\log \beta$	- 0,5	- 6	- 10,3	- 19,2

Tableau 4 : Constantes de formation β des complexes

Couple	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{U}_{(\text{aq})}^{4+} / \text{U}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{UO}_{2(\text{aq})}^{2+} / \text{U}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{UO}_{2(\text{aq})}^{2+} / \text{U}_{(\text{aq})}^{4+}$	$\text{UO}_{2(\text{aq})}^{2+} / \text{UO}_{2(\text{s})}$	$\text{HNO}_3 / \text{NO}_{2(\text{g})}$
$E^\circ(\text{V})$	1,23	- 0,55	- 0,01	0,27	0,45	0,77

Tableau 5 : Potentiels standard d'oxydo-réduction E° en volt

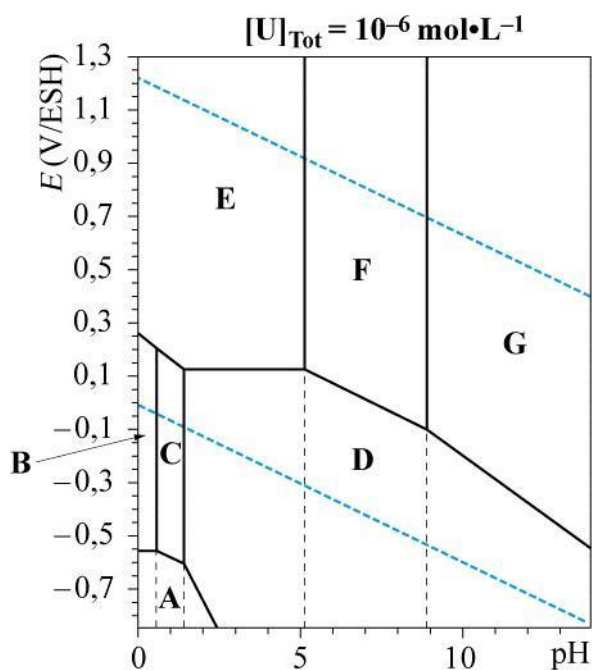


Diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium à 298 K pour une concentration des espèces dissoutes égale à $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Numéro atomique → 1 1,0 ← Masse atomique Nom → H ← Symbole atomique Hydrogène																		2 4,0 He Hélium																	
3 6,9 Li Lithium		4 9,0 Be Béryllium																5 10,8 B Bore		6 12,0 C Carbone		7 14,0 N Azote		8 16,0 O Oxygène		9 19,0 F Fluor		10 20,2 Ne Neon							
11 23,0 Na Sodium		12 24,3 Mg Magnésium																13 27,0 Al Aluminium		14 28,1 Si Silicium		15 31,0 P Phosphore		16 32,1 S Soufre		17 35,5 Cl Chlore		18 39,9 Ar Argon							
19 39,1 K Potassium		20 40,1 Ca Calcium		21 45,0 Sc Scandium		22 47,9 Ti Titane		23 50,9 V Vanadium		24 51,0 Cr Chrome		25 54,9 Mn Manganèse		26 55,8 Fe Fer		27 58,9 Co Cobalt		28 63,5 Ni Nickel		29 63,5 Cu Cuivre		30 65,4 Zn Znc		31 69,7 Ga Gallium		32 72,6 Ge Germanium		33 74,5 As Arsenic		34 79,0 Se Sélénium		35 79,9 Br Brome		36 83,8 Kr Krypton	
37 85,5 Rb Rubidium		38 87,6 Sr Strontium		39 88,9 Y Yttrium		40 91,3 Zr Zirconium		41 92,9 Nb Niobium		42 95,9 Mo Molybdène		43 99,0 Tc Technétium		44 101,1 Ru Ruthénium		45 102,9 Rh Rhodium		46 106,4 Pd Palladium		47 107,9 Ag Argent		48 112,4 Cd Cadmium		49 114,8 In Indium		50 118,7 Sn Étain		51 121,8 Sb Antimoine		52 127,6 Te Tellure		53 166,9 I Iode		54 131,3 Xe Xénon	
55 132,9 Cs Césium		56 137,3 Ba Baryum				72 178,5 Hf Hafnium		73 180,9 Ta Tantale		74 183,9 W Tungstène		75 186,2 Re Rhénium		76 190,2 Os Osmium		77 192,2 Ir Iridium		78 195,1 Pt Platine		79 197,0 Au Or		80 200,6 Hg Mercure		81 204,4 Tl Thallium		82 207,2 Pb Plomb		83 209,0 Bi bismuth		84 210 Po Polonium		85 210 At Astate		86 222 Rn Radon	
87 223 Fr Francium		88 226 Ra Radium				104 267 Rf Rutherfordium		105 268 Db Dubnium		106 271 Sg Seaborgium		107 272 Bh Bohrium		108 270 Hs Hassium		109 276 Mt Meitnerium		110 281 Ds Darmstadtium		111 280 Rg Roentgenium		112 285 Cn Copernicium		113 284 Uut Ununtrium		114 289 Uuq Ununquadium		115 288 Uup Ununpentium		116 293 Uuh Ununhexium		117 294 Uus Ununseptium		118 294 Uuo Ununoctium	

FIN DU SUJET