

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE DU SYSTEME BINAIRE H₂O-UO₂(NO₃)₂

R. Tenu, S. Gentil, S. Baudu et J. J. Counioux

Laboratoire d'Energétique et de Synthèse Inorganique, Université Claude Bernard-LYON I
UPRES A CNRS 5079, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 15 Juin, 1998; accepté après corrections le 20 Septembre, 1998)

Abstract

The binary system H₂O-UO₂(NO₃)₂ was studied by solubility measurements and constant heat flow thermal analysis. Temperature and composition of the eutectic transformation between ice and uranyl nitrate hexahydrate were accurately defined. A new hydrate with 24 molecules of water decomposes at -21°C according to the peritectoid reaction



The quasi-ideal model was applied to the solid-liquid equilibria, using the following reaction hypothesis:



A complete calculation of the binary system was carried out with a global ionic hydration number *h* equal to 9 in the aqueous solutions. It allowed to the melting enthalpies of uranyl nitrate hydrates.

Keywords: liquidus curve modelling, phase diagram, quasi ideal model, uranyl nitrate

Introduction

Le nitrate d'uranyle UO₂(NO₃)₂ est un produit de base de la synthèse des oxydes d'uranium de pureté nucléaire que l'on peut obtenir facilement par décomposition thermique des peroxydes d'uranium hydratés UO₄·*n*H₂O. Ces composés intermédiaires, assez mal connus, cristallisent dans les solutions nitriques de peroxyde d'hydrogène et de nitrate d'uranyle. La détermination des conditions rationnelles de leur précipitation nécessite la connaissance des équilibres solide-liquide du système quaternaire réciproque H₂O-UO₂(NO₃)₂, H₂O₂/UO₄, 2(HNO₃).

Au dessus de la température ambiante, les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène et d'acide nitrique ne forment pas de phases solides et le peroxyde d'uranium anhydre, qui n'a jamais été isolé, est très peu soluble dans l'eau. Le système

binaire H₂O–UO₂(NO₃)₂ présente en revanche des équilibres solide–liquide dans le domaine de température exploitable. Son étude a été reprise entre –25 et 120°C et l'ensemble des résultats expérimentaux a été soumis à une analyse critique par modélisation des équilibres entre phases.

Analyse bibliographique

Le binaire H₂O–UO₂(NO₃)₂ a fait l'objet d'un grand nombre de publications, regroupées et analysées par Salomon [1], qui a ainsi proposé un diagramme polythermique de ce système de –20 à 184°C. Les températures et les compositions des phases liquides en équilibre pour chacune des transformations invariantes isobares sont regroupées dans le Tableau 1. Le diagramme montre l'existence de quatre hydrates thermodynamiquement stables:



Par ailleurs la formation d'un hydrate à 24 molécules d'eau a été signalée [2] mais cette espèce n'a jamais été isolée. Cet hydrate serait susceptible d'apparaître spontanément vers –34°C puis de se décomposer à –20°C.

Les di- et trihydrate du nitrate d'uranyle se forment par simple déshydratation à l'air du nitrate d'uranyle hexahydraté mais le sel anhydre et le monohydrate ne peuvent être obtenus que par voie chimique indirecte ou par déshydratation sous pression réduite.

Sous la pression atmosphérique, les domaines de cristallisation du sel anhydre et du monohydrate n'ont pas été définis, car une décomposition nitreuse se produit dès 180°C. Toutefois ces deux composés ont été isolés et identifiés. Cette décomposition, observée parallèlement à la déshydratation, peut être expliquée par la structure cristalline des hydrates du nitrate d'uranyle. Les deux groupements nitrate et deux

Tableau 1 Transformations invariantes isobares du système H₂O–UO₂(NO₃)₂

T/K	Phase liquide, UO ₂ (NO ₃) ₂ /		Nature des phénomènes	Phases solides NU = UO ₂ (NO ₃) ₂
	mass %	mol %		
253,95	44,0	3,47	eutexie	glace + NU·6H ₂ O
253,90 ⁽¹⁾	45,3	3,65		
332,4	76,6	13,0	péritexie	NU·6H ₂ O + NU·3H ₂ O
332,92 ⁽¹⁾	75,83	12,54		
333,8	78,5	14,3	fusion métastable	NU·6H ₂ O
333,64 ⁽¹⁾				
385,45	84,7	20,2	péritexie	NU·3H ₂ O + NU·2H ₂ O
384,28 ⁽¹⁾	84,54	20,0		
394,3	87,9	25,0	fusion métastable	NU·3H ₂ O
394,4 ⁽¹⁾				
453,1 ⁽¹⁾	91,6	33,3	fusion congruente	NU·2H ₂ O

⁽¹⁾ Valeurs de Salomon [1]

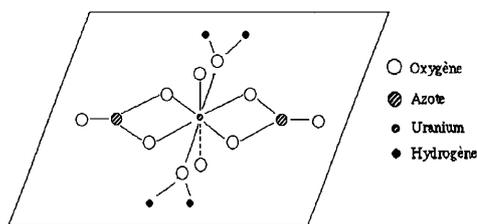


Fig. 1 Motif de base UO₂(NO₃)₂(H₂O)₂ du nitrate d'uranyle hexahydraté

des six molécules d'eau du nitrate d'uranyle hexahydraté sont liés de manière covalente [3, 4] à l'atome d'uranium par l'intermédiaire de leurs atomes d'oxygène (Fig. 1), ce qui justifie la formule semi-développée [UO₂(NO₃)₂·(H₂O)₂]-4H₂O. Les quatre dernières molécules d'eau n'entrent pas dans la sphère de coordination de l'uranium et sont reliées par des liaisons hydrogène. Les tri- et dihydrate du nitrate d'uranyle [3–5] conservent le motif de base et sont donc facilement obtenus par simple déshydratation. L'élimination des deux dernières molécules par chauffage perturbe fortement l'environnement de l'atome d'uranium et entraîne la décomposition.

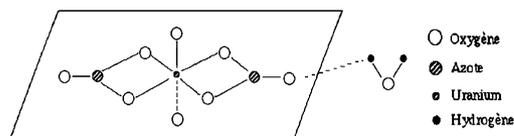


Fig. 2 Structure octaédrique déformée du nitrate d'uranyle monohydraté

Des travaux récents sur le nitrate d'uranyle monohydraté [6, 7], par spectroscopie IR et RMN, suggèrent que les groupements nitrates restent bidentés à l'atome d'uranium et que la molécule d'eau est liée par une forte liaison hydrogène aux atomes d'oxygène terminaux des groupements nitrate selon le modèle de la Fig. 2.

Méthodes expérimentales

Les mesures de solubilité du nitrate d'uranyle hexahydraté ont été effectuées à l'aide d'une méthode synthétique [8–10] qui consiste à ajouter progressivement de l'eau à un mélange saturé en sel et à suivre, in situ, l'évolution d'une propriété physique de la solution. Deux techniques ont été utilisées : la pH métrie et la conductimétrie automatisée [11]. Le pH et la résistivité sont constants dans le domaine diphasé. Le palier ainsi obtenu est suivi d'une courbe non linéaire qui correspond à la dilution de la solution saturée. La limite de ces deux domaines définit la valeur de la solubilité.

Afin de caractériser les transformations invariantes isobares du système, des mesures d'analyse thermique direct ont été effectuées à l'aide d'un enthalpimètre à flux contrôlé [12], à haut pouvoir de résolution. Les enthalpies de changement de phases ont été déterminées par calorimétrie différentielle avec un appareil Setaram DSC 111.

Les produits utilisés sont l'eau bidistillée et le nitrate d'uranyle hexahydraté 'Merck pour analyse'. Le trihydrate a été obtenu au laboratoire, par déshydratation partielle de l'hexahydrate. Les différentes phases solides ont été contrôlées par ATG (Setaram type B70) et spectrométrie d'émission plasma (appareil de type Spectraspan IV).

Résultats expérimentaux

Les courbes de liquidus du trihydrate et de l'hexahydrate du nitrate d'uranyle ont d'abord été précisées par des mesures de solubilité isothermes entre 8 et 110°C. Jusqu'à 60°C les déterminations ont été effectuées par analyse pH métrique. Au delà de cette température l'électrode double 'Tacussel' utilisée n'est plus fiable et les mesures ont été conduites par conductimétrie automatisée. Les résultats obtenus, qui confirment et complètent les données bibliographiques, sont regroupés dans le Tableau 2.

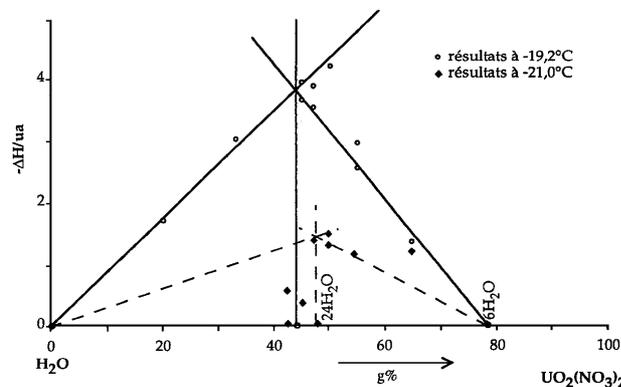
Tableau 2 Système H₂O–UO₂(NO₃)₂:résultats expérimentaux

<i>T</i> /°C	Phase liquide mass UO ₂ (NO ₃) ₂ /g %	Phases solides en équilibre	Nature du phénomène
8	51,5	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
15	53,2	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
20	55,1	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
25	56,3	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
30	57,9	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
35	60,5	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
40	62,7	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
45	65,1	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solubilité
61,5	76,2	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O +UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Péritexie
62,2	78,5	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fusion métastable
110	83,9	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Solubilité
112,3	84,5	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O +UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Péritexie

Le domaine de composition compris entre l'eau pure et l'hexahydrate a fait l'objet d'une étude systématique par analyse thermique à flux contrôlé (Tableau 3). La température eutectique, annoncée par la plupart des auteurs à -18,1°C, a été définie à -19,2±0,1°C. La composition du liquide eutectique a été déterminée par un diagramme de Tammann de la transformation (Fig. 3) qui conduit à un pourcentage massique de 43,9 en nitrate d'uranyle.

Tableau 3 Analyse par enthalpimétrie à flux contrôlé du système H₂O–UO₂(NO₃)₂

mass (UO ₂ (NO ₃) ₂)/ g %	Température des phénomènes observés/°C		
	palier	palier eutectique	fusion
20,0		-18,9	-3,1
33,1		-19,2	-9,5
43,1	-21,0	-19,2	-14,7
45,0	-21,0	-19,2	
47,0		-19,3	-14,1
50,0	-21,0	-19,25	-2,6
54,9	-21,2	-19,3	
65,0	-21,0	-19,3	

**Fig. 3** Diagramme de Tammann des paliers d'invariance à $-19,2$ et $-21,0$ °C dans le système H₂O–UO₂(NO₃)₂

Par ailleurs, un second palier de température est apparu à $-21,0$ °C au voisinage de la composition équimassique. Le diagramme de Tammann correspondant est cohérent avec une décomposition péritectode d'un hydrate à 24 molécules d'eau selon la réaction:



L'enthalpie de cette transformation invariante, déterminée par calorimétrie différentielle, a pour valeur $93,7 \text{ J g}^{-1}$.

Enfin, la déshydratation de l'hexahydrate a été suivie par analyse thermogravimétrique (Fig. 4). Trois expériences, réalisées sous balayage d'argon sec ou humide à des vitesses de chauffe de $0,5$ et 1 K min^{-1} , ont permis de définir des paliers de masse bien distincts relatifs respectivement aux tri-, di- et monohydrate. Le nitrate d'uranyle anhydre a également été repéré sans ambiguïté, mais comme le mon-

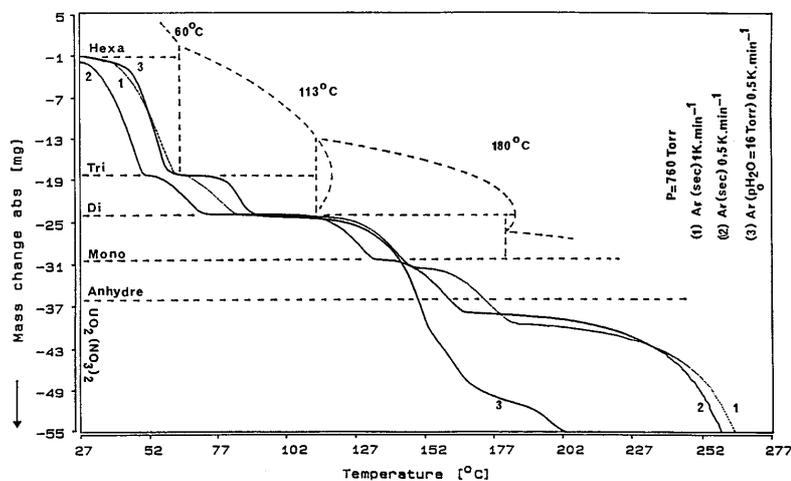


Fig. 4 Analyse thermogravimétrique du composé UO₂(NO₃)₂·6H₂O

Tableau 4 Analyse thermogravimétrique de la composition de l'hexahydrate du nitrate d'uranyle

Transformations envisagées NU=UO ₂ (NO ₃) ₂	Perte de masse relative		Ecart/ %
	théorique	moyenne expérim.	
<NU·6H ₂ O> ⇌ <NU·3H ₂ O>+3(H ₂ O)	10,75	10,76	0,09
<NU·6H ₂ O> ⇌ <NU·2H ₂ O>+4(H ₂ O)	14,34	14,33	0,07
<NU·6H ₂ O> ⇌ <NU·H ₂ O>+5(H ₂ O)	17,92	18,24	1,8
<NU·6H ₂ O> ⇌ <NU>+6(H ₂ O)	21,51	22,85	6,2

tre le Tableau 4, les pertes de masses enregistrées sont notablement supérieures aux valeurs théoriques. La décomposition partielle du composé a été confirmée par un léger dégagement gazeux.

Tous les résultats expérimentaux relatifs aux équilibres entre phases ont été reportés sur la Fig. 5.

Modélisation

Depuis une douzaine d'années, une étude théorique des équilibres entre phases a été développée au laboratoire. Elle a conduit progressivement à la mise au point du modèle quasi-idéal [13–17] dont les relations très générales ont été appliquées avec succès à l'étude de la solvatation des sels ou encore à celle des associations dans les sels fondus [18]. Ce modèle s'appuie sur deux idées directrices:

- l'intégration de l'équation de Van't Hoff, établie strictement pour les équilibres entre phases idéales.

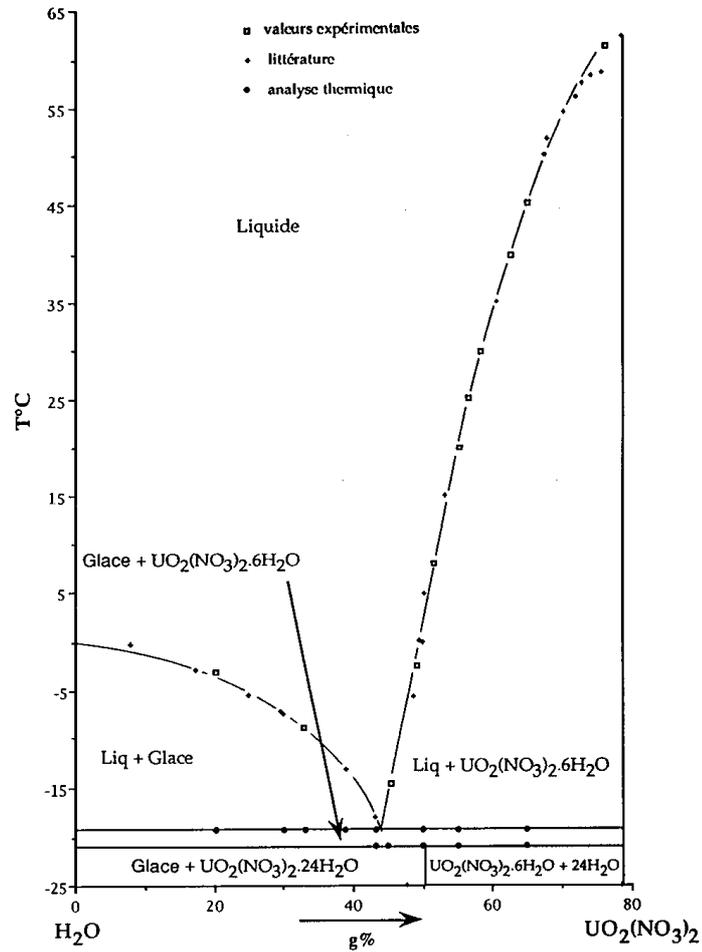


Fig. 5 Diagramme des équilibres solide-liquide du système $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (Transformations eutectique et péritectodé)

- la définition d'un modèle de solution basé sur des concepts d'interactions à courte distance et ne faisant intervenir aucun paramètre d'ajustement sans signification physique.

Détermination des paramètres physico-chimiques

Lorsque la phase solide est stoechiométrique, la capacité du composé subit une variation ΔC_p à sa température de fusion stable ou métastable T_{fusion} . Dans un domaine de température limité, l'évolution de cette grandeur peut être négligée et l'équation du liquidus prend la forme simplifiée:

$$\prod_i \left(\frac{x_i}{x_i^0} \right)^{\nu_i} = \Theta(T), \text{ avec} \quad (1)$$

$$\Theta(T) = \exp \left\{ \left[(\Delta C_p T_{\text{fusion}} - \Delta H_{\text{fusion}}^0) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fusion}}} \right) - \Delta C_p \ln \left(\frac{T}{T_{\text{fusion}}} \right) \right] / R \right\} \quad (2)$$

Les grandeurs x_i et x_i^0 sont respectivement les fractions molaires du constituant i dans les phases liquide et solide en équilibre, $\Delta H_{\text{fusion}}^0$ est l'enthalpie de fusion du composé à la température T_{fusion} et ν_i est le coefficient stoechiométrique du constituant i dans le composé. La relation (2), uniquement fonction de la température, peut se mettre sous la forme:

$$\Theta(T) = \exp \left\{ A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fusion}}} \right) + B \ln \left(\frac{T}{T_{\text{fusion}}} \right) \right\}$$

L'application de ces relations implique la connaissance des différents constituants i de la solution. Une étude bibliographique [11] montre qu'il se forme en solution très diluée un grand nombre d'espèces engagées dans des équilibres chimiques. Leurs constantes, déterminées à 25°C, révèlent que ces espèces chimiques n'existent qu'en très faibles quantités. Les solutions aqueuses de nitrate d'uranyle concentrées sont toutefois légèrement acides, indiquant la présence de protons hydratés. Nous avons finalement retenu les ions UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , H_3O^+ , H_3O^+ et NO_3^- solvatés selon l'équilibre global:



Cette réaction est cohérente avec l'existence, dans la structure cristalline des trois hydrates, d'un motif de base très stable $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. Les phénomènes de dissolution se traduisent par la libération des groupements nitrate et le réarrangement des atomes des deux molécules d'eau selon:



La première étape de l'étude a été consacrée à l'analyse du nombre de solvation global h à partir du liquidus de la glace. Dans ce cas en effet la fonction $\Theta(T)$ est calculable avec les grandeurs thermodynamiques de fusion de la glace:

$$\Delta H_{\text{fusion}}^0 = 6007 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta C_p = 38,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad T_{\text{fusion}} = 273,15 \text{ K}$$

La valeur de h est obtenue en fonction de la fraction molaire globale x du nitrate d'uranyle selon la relation (1):

$$h = \frac{1 - \Theta - (1 + \Theta)x}{(1 - \Theta)x} \quad (4)$$

Le calcul a été effectué à partir des données de solubilité expérimentales. Dans le domaine des faibles concentrations en nitrate d'uranyle des valeurs peu significatives sont d'abord obtenues conformément à l'observation générale. Lorsque la fraction molaire en sel augmente les résultats se stabilisent progressivement et conduisent à une valeur globale de 9 molécules d'eau au voisinage de la composition eutectique.

L'évolution en fonction de la température de la constante d'équilibre K de la réaction (3) a donc été déterminée pour $h=9$. L'application de la relation (1) aux données expérimentales conduit à une enthalpie de réaction de $\Delta_r H = -54,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et à l'expression:

$$\ln K = \frac{6603,3}{T} - 22,104 \quad (5)$$

Exploitation du modèle

Les résultats obtenus ont été utilisés pour caractériser les équilibres solide-liquide du système : solvatation des ions des solutions saturées, enthalpies de changement de phase et calcul du diagramme des équilibres entre phases.

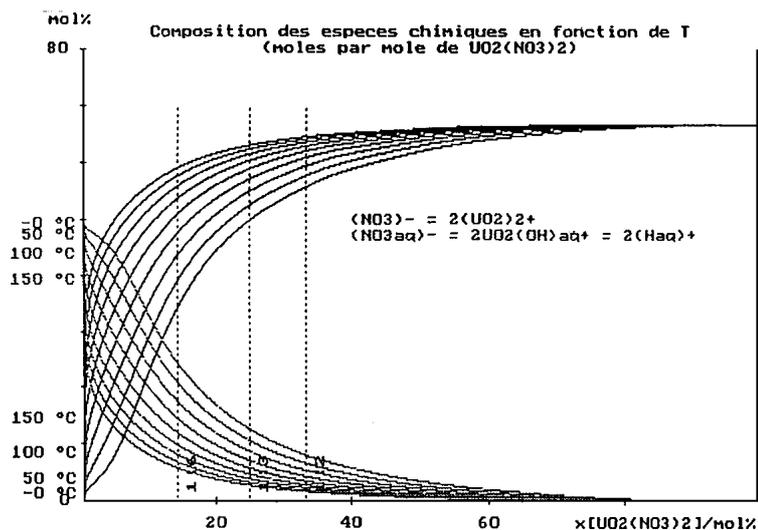


Fig. 6 Système H₂O-UO₂(NO₃)₂. Distribution des ions uranyle solvatés et non solvatés dans la phase liquide

La distribution des ions uranyle dans la solution est représentée (Fig. 6) en fonction de la température et de la composition sous la forme d'un abaque. La proportion d'ions UO₂²⁺ libres est faible à basse température en solution diluée. Elle augmente régulièrement avec la température et rapidement avec la concentration.

Tableau 5 Paramètres des courbes de liquidus

Liquidus	$T_{\text{fusion}}/\text{K}$	A/K	B
Glace	273,15	528,9	4,581
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	333,64	-11320,8	-16,135
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	394,44	-8384,9	-17,915
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	453,10	-3770,7	-6,672

Tableau 6 Enthalpies standard de formation

Espèces chimiques	$\Delta_f H_{298,15}^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
<UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O>	-3189,5
<UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O>	-2304,1
<UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O>	-2002,0
((H ₂ O))	-285,83

Tableau 7 Comparaison des enthalpies de fusion des hydrates du nitrate d'uranyle calculées soit à partir du modèle quasi-idéal, soit à partir de déterminations calorimétriques

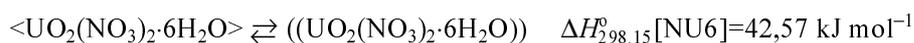
Phase solide	Calorimétrie $\Delta H_{\text{fusion}}^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	Modèle quasi-idéal	
		$\Delta H_{\text{fusion}}^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta C_{\text{p fusion}}^\circ/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	39,31	37,81	-134,15
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	8,35	7,58	-148,94
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	0,73	4,91	-55,47

Les paramètres des courbes de liquidus (Tableau 5) ont été calculés par régression linéaire à partir des données expérimentales. Les enthalpies de fusion correspondantes sont regroupées dans le Tableau 7.

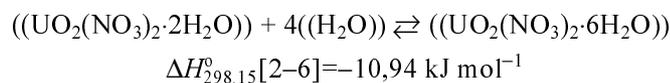
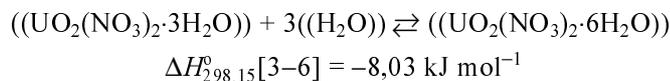
La valeur de l'enthalpie de fusion métastable de l'hexahydrate a été confirmée par une détermination calorimétrique directe. La fusion congruente des di- et trihydrate n'étant pas observée, les enthalpies correspondantes ont été estimées à partir des enthalpies standard de formation des composés solides, déterminées par Cordfunke [19] (Tableau 6).

Les enthalpies standard de formation des hydrates à l'état liquide, à 25°C sous 1 bar, ont été calculées à l'aide du modèle quasi-idéal:

- enthalpie de fusion de l'hexahydrate (NU6=UO₂(NO₃)₂·6H₂O) à 25°C:



- enthalpies de solution à 25°C:



- enthalpies standard de formation à l'état liquide:

$$\Delta_f H_{298,15}^0((\text{NU}6)) = \Delta_f H_{298,15}^0[\langle \text{NU}6 \rangle] + \Delta H_{298,15}^0[\text{NU}6]$$

$$\Delta_f H_{298,15}^0((\text{NU}3)) = \Delta_f H_{298,15}^0((\text{NU}6)) - 3\Delta_f H_{298,15}^0((\text{H}_2\text{O})) + \Delta H_{298,15}^0[3-6]$$

$$\Delta_f H_{298,15}^0((\text{NU}2)) = \Delta_f H_{298,15}^0((\text{NU}6)) - 4\Delta_f H_{298,15}^0((\text{H}_2\text{O})) + \Delta H_{298,15}^0[2-6]$$

$$(\text{NU}3 = \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ et } \text{NU}2 = \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

Les enthalpies de fusion des tri- et dihydrates du nitrate d'uranyle ont ensuite été calculées à leurs températures d'équilibre:

$$\Delta H_{\text{fusion}}^0[\text{NU}3] = \Delta_f H_{298,15}^0((\text{NU}3)) - \Delta_f H_{298,15}^0[\langle \text{NU}3 \rangle] + \int_{298,15}^{T_{\text{fusion}}(\text{NU}3)} \Delta C_p[\text{NU}3] dT$$

$$\Delta H_{\text{fusion}}^0[\text{NU}2] = \Delta_f H_{298,15}^0((\text{NU}2)) - \Delta_f H_{298,15}^0[\langle \text{NU}2 \rangle] + \int_{298,15}^{T_{\text{fusion}}(\text{NU}2)} \Delta C_p[\text{NU}2] dT$$

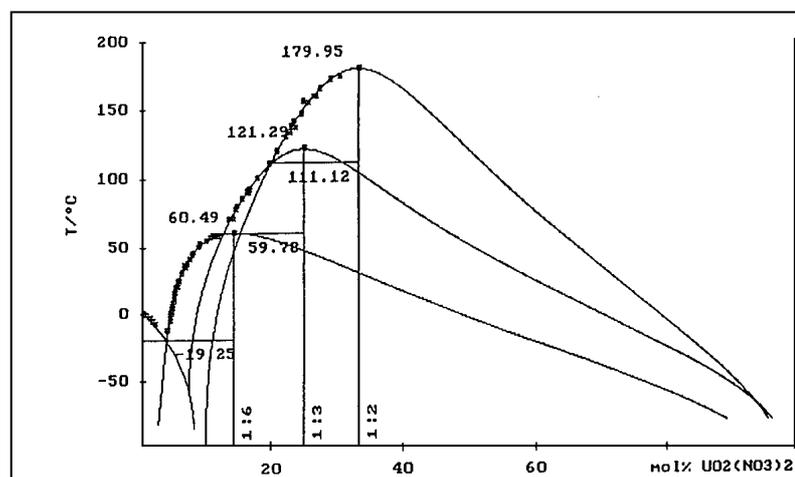


Fig. 7 Diagramme des équilibres solide-liquide du système H₂O-UO₂(NO₃)₂ sous 1 bar; calculé à l'aide du modèle quasi-idéal, hypothèse de solution : (UO₂)²⁺ + 2(NO₃)⁻ + 9H₂O = UO₂(OH)aq⁺ + (Haq)⁺ + 2(NO₃aq)⁻; ■ – bibliographie

Tableau 8 Températures invariantes du système binaire H₂O–UO₂(NO₃)₂

Transformations NU = UO ₂ (NO ₃) ₂	Température/°C			
	Littérature	Expérimentale	Modélisation	Salomon [1]
Eutexie glace – NU·6H ₂ O	–18,05/–19,95	–19,2	–19,25	–19,15
Péritexie NU·6H ₂ O+NU·3H ₂ O	58,65/59,85	59,25	59,77	59,85
Fusion métastable de NU·6H ₂ O	60,25	60,67	60,49	60,45
Péritexie NU·3H ₂ O+NU·2H ₂ O	113,1	112,3	111,13	112,85
Fusion métastable de NU·3H ₂ O	121,6	121,1	121,29	124,85
Fusion congruente de NU·2H ₂ O	179,4–186,9		179,95	181,82

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 7. Pour le trihydrate, comme pour l'hexahydrate, la valeur de l'enthalpie de fusion est confirmée. Celle du dihydrate, anormalement faible, peut s'expliquer par sa température de fusion élevée et une connaissance insuffisante des capacités thermiques des phases solide et liquide.

Le diagramme des équilibres solide–liquide recalculé est présenté dans la Fig. 7 qui regroupe également les données expérimentales. La cohérence, qui est excellente, valide les résultats du calcul dans un large domaine de température et de composition. La qualité du modèle est précisée par une comparaison numérique (Tableau 8) des coordonnées des points invariants.

Conclusions

Le binaire H₂O–UO₂(NO₃)₂, à la base d'une étude plus générale du système quaternaire H₂O–UO₂(NO₃)₂, H₂O₂/UO₄, 2(HNO₃), a fait l'objet d'une expérimentation limitée entre –25 et 120°C. Le liquidus de l'hexahydrate du nitrate d'uranyle et les coordonnées de la transformation eutectique ont ainsi été précisés. Des analyses complémentaires par analyse thermique à flux contrôlé ont permis de définir une nouvelle transformation invariante isobare à –21°C correspondant à la décomposition péritectodé :



Une modélisation complète du système a également été effectuée à l'aide du modèle quasi-idéal. Dans l'hypothèse d'une solvation globale des ions uranyle et nitrate à 9 molécules d'eau selon la réaction :



les courbes de liquidus ont été entièrement recalculées.

Outre une excellente concordance avec les données bibliographiques, la validité du modèle est confirmée par :

- la conformité des espèces en solution avec la littérature;
- la valeur de l'enthalpie de fusion de l'hexahydrate du nitrate d'uranyle, très voisine de la détermination calorimétrique;
- la détermination de l'enthalpie de fusion du trihydrate du nitrate d'uranyle, du même ordre de grandeur que celle calculée à partir des enthalpies standard de formation.

Références bibliographiques

- 1 M. Salomon et S. Siekerski, Solubility data séries de l'IUPAC, à paraître.
- 2 F. E. German, J. Am. Chem. Soc., 44 (1922) 1466.
- 3 J. G. Allpress et A. N. Hambly, Austr. J. Chem., 12 (1959) 569.
- 4 G. Chottard, J. Fraissard et B. Imelik, Bull. Soc. Chim. Fr., 11 (1967) 4331.
- 5 J. C. Taylor et M. H. Muller, Acta Cryst., 19 (1965) 536.
- 6 G. Chottard, Thèse Doc. Sci. Phys., Univ Paris, (Dec. 1968).
- 7 S. Bourdineaud et Bordère, Thèse Doc. Sci. Phys., Univ. de Provence, Aix Marseille, (Sept. 1989).
- 8 R. Tenu et J. J. Counieux, Bull. Soc. Chim. Fr., 5-6 (1979) 155.
- 9 J. Berthet, D.E.S. Lyon, (1975) n°40.
- 10 J. Berthet et J. J. Counieux, Thermochem. Acta, 194 (1992) 137.
- 11 S. Gentil, Thèse Doc., Univ. Lyon (Fév. 1993), n°5393.
- 12 J. Berthet et J. J. Counieux, Brevet F93 13402.
- 13 J. J. Counieux et R. Tenu, J. Chim. Phys., 78 (1981) 815.
- 14 J. J. Counieux et R. Tenu, J. Chim. Phys., 78 (1981) 823.
- 15 R. Tenu, J. J. Counieux et R. Cohen-Adad, Eight International Codata Conference, Jachrancka/Zegrynek (Pologne), (Octobre 1982).
- 16 J. J. Counieux et R. Tenu, J. Chim. Phys., 82 (1985) 43.
- 17 J. J. Counieux et R. Tenu, First International Symposium on Solubility Phenomena, London, (Août 1984).
- 18 Th. Chaussadent, R. Tenu et J. J. Counieux, 12^{ème} JEP, Bordeaux, (Mars 1986).
- 19 E. H. P. Cordfunke, Thermodyn. Proc. Symp., 1966, p. 483.