

I. Métallurgie de l'uranium

I.A Propriétés de l'uranium

I.A.1) Deux **isotopes** d'un même élément ont un noyau dont les nombres de protons sont identiques mais un nombre de neutrons différents.

Exemple : isotopes du carbone $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$

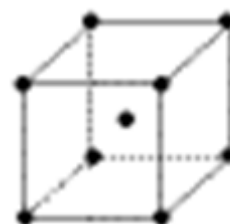
Les propriétés chimiques sont identiques car les isotopes ont même numéro atomique Z donc même nombre d'électrons ce qui caractérise leur réactivité.

I.A.2) $^{235}_{92}\text{U}$ $^{235}_{92}\text{U}$: 92 protons et $235 - 92 = 143$ neutrons
 $^{238}_{92}\text{U}$ $^{238}_{92}\text{U}$: 92 protons et $238 - 92 = 146$ neutrons

I.A.3) Soit x la teneur en uranium 235 et donc $y = 1-x$ celle en uranium 238
 $M = x M_{235} + (1-x) M_{238}$ d'où $x = (M - M_{238}) / (M_{235} - M_{238}) = 0,7283249 \%$

I.A.4) Forme cubique centrée :

Nombre d'atomes : $8 \times 1/8$ (pour les sommets) + 1 (centre) = **2 atomes**



I.A.5) Si les atomes d'uranium se touchent par la grande diagonale du cube soit :

$$4R = a \sqrt{3} \text{ d'où } R = a \sqrt{3} / 4 = 152 \text{ pm}$$

I.B Du minerai au combustible

I.B.1 n.o (U/VO₂) = IV ; n.o. (U/VO₃) = VI

I.B.2 U₃O₈ correspond à VO₂ + 2 VO₃

I.B.3

Nombre d'oxydation de U dans les espèces :

	U _(s)	U ³⁺	U ⁴⁺	VO ₂ ²⁺	U(OH) _{4(s)}	VO ₂ (OH) _{2(s)}
n.o	0	III	IV	VI	IV	VI

a) Pour un couple redox, la droite frontière sépare les domaines de prédominance (ou d'existence) de l'oxydant au-dessus et du réducteur en dessous.

A pH fixé, les espèces se répartissent du nombre d'oxydation le plus faible vers le nombre d'oxydation le plus fort quand E augmente.

A E fixé, pour un nombre d'oxydation fixé, les hydroxydes apparaissent quand pH augmente.

D'où la répartition des domaines :

	U _(s)	U ³⁺	U ⁴⁺	VO ₂ ²⁺	U(OH) _{4(s)}	VO ₂ (OH) _{2(s)}
Domaines	A	B	C	D	F	E

Pour les solides, ce sont des domaines d'existence ; pour les ions des domaines de prédominance.

b) Frontière entre C et F : début de précipitation de U(OH)_{4(s)}

U(OH)_{4(s)} précipite si $[U^{4+}] [OH^-]^4 > K_{s1}$ ou $[OH^-] > [OH^-]_{lim}$ (ou pH > pH_{lim}) avec

$$C_{tracé} [OH^-]_{lim}^4 = K_{s1} \text{ d'où } pH_{lim} = 1,75$$

La droite frontière verticale a pour équation **pH = 1,75**

Frontière entre D et E : début de précipitation de VO₂(OH)_{2(s)}

VO₂(OH)_{2(s)} précipite si $[VO_2^{2+}] [OH^-]^2 > K_{s2}$ ou $[OH^-] > [OH^-]_{lim}$ (soit pH > pH_{lim}) avec

$$C_{tracé} [OH^-]_{lim}^2 = K_{s2} \text{ d'où } pH_{lim} = 2,0$$

La droite frontière verticale a pour équation **pH = 2,0**

c) Segment entre B et F : frontière entre U^{3+} et $U(OH)_{4(s)}$

Demi-équation redox : $U(OH)_{4(s)} + 4 H^+ + e^- = U^{3+} + 4 H_2O$

Potentiel de Nernst : $E = E^\circ + 0,06 \log ([H^+]^4/[U^{3+}]) = cte - 0,24 \text{ pH}$

La pente du segment est donc $-0,24 \text{ V}$

Segment entre A et F : frontière entre $U_{(s)}$ et $U(OH)_{4(s)}$

Demi-équation redox : $U(OH)_{4(s)} + 4 H^+ + 4 e^- = U + 4 H_2O$

Potentiel de Nernst : $E = E^\circ + (0,06/4) \log [H^+]^4 = cte - 0,06 \text{ pH}$

La pente du segment est donc $-0,06 \text{ V}$

d) Le point entouré correspond à la dismutation de U^{3+} en $U_{(s)}$ et $U(OH)_{4(s)}$. A partir de ce point U^{3+} est instable : oxydant dans le couple ($U^{3+}/U_{(s)}$) et réducteur dans le couple ($U(OH)_{4(s)}/U^{3+}$), il réagit sur lui-même selon la réaction : $4 U^{3+} + 12 H_2O = 3 U(OH)_{4(s)} + U_{(s)} + 12 H^+$

e) **Couple ClO_3^-/Cl^- :**

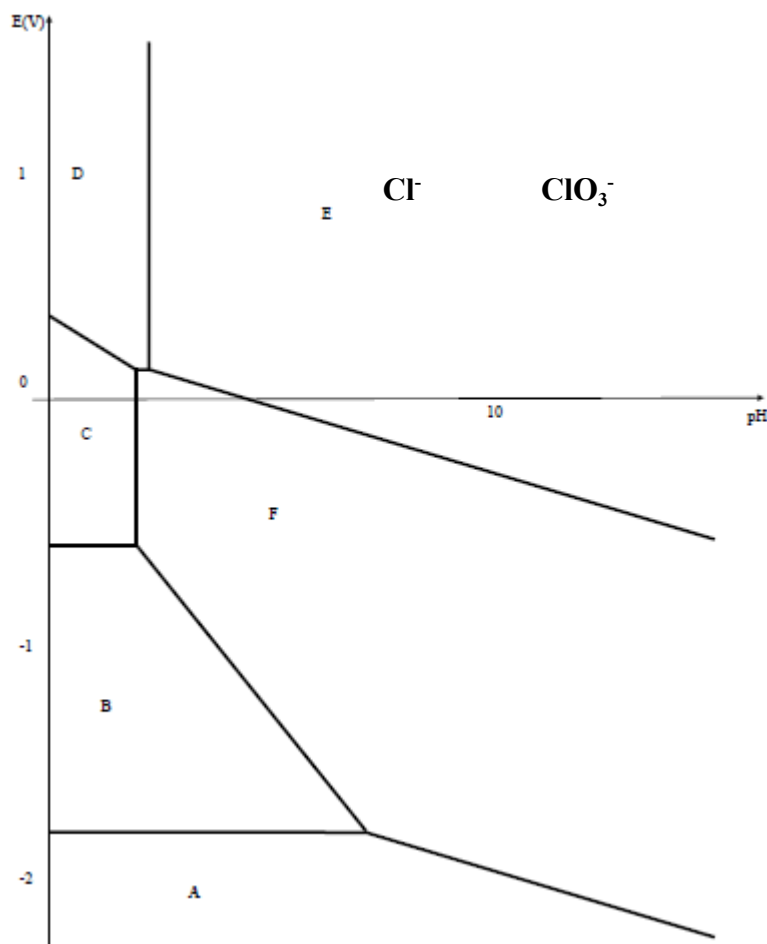
Demi-équation redox : $ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3 H_2O$

Potentiel de Nernst : $E = E^\circ + 0,01 \log ([ClO_3^-] [H^+]^6/[Cl^-])$

A la frontière entre deux espèces dissoutes, par convention, leurs concentrations sont identiques d'où

$E_{fr} = 1,45 - 0,06 \text{ pH (en V)}$

Tracé sur diagramme :



f) Dans un excès d'acide chlorhydrique (pH très faible) et de chlorate de sodium, l'uranium doit être sous la forme la plus oxydée soit UO_2^{2+} .

g) Réaction entre UO_2 et ClO_3^- :

$UO_{2(s)} = UO_2^{2+} + 2 e^-$ et $ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3 H_2O$

D'où : $3 UO_{2(s)} + ClO_3^- + 6H^+ = 3 UO_2^{2+} + Cl^- + 3H_2O$

I.B.4) Réduction de $\text{UO}_{3(s)}$

a) Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_1 = 3 \Delta_f H^\circ(\text{UO}_{2(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{N}_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{UO}_{3(s)}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(g)})$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = -216,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'après la loi de modération de Van't Hoff, une élévation de température tend à déplacer l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire ici dans le sens inverse de la réaction : il vaut mieux travailler à **basse température** pour favoriser l'apparition de $\text{UO}_{2(s)}$.

b) D'après la loi de modération de Le Châtelier, une élévation de pression tend à déplacer l'équilibre dans le sens d'une diminution de moles gazeuses, c'est-à-dire ici dans le sens inverse également : il vaut mieux travailler à **basse pression** pour favoriser l'apparition de $\text{UO}_{2(s)}$.

$$c) \Delta_r S^\circ_1 = 3 S^\circ(\text{UO}_{2(s)}) + S^\circ(\text{N}_{2(g)}) + 3 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - 3 S^\circ(\text{UO}_{3(s)}) - 2 S^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \quad \Delta_r S^\circ_1 = 310,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

d) L'approximation d'Ellingham permet de considérer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température dans un intervalle où il n'y a pas de changement d'état.

$$\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T \Delta_r S^\circ_1 \text{ d'où } \Delta_r G^\circ_1(T) = -216,0 - 0,3106 T \text{ (en kJ. mol}^{-1}\text{)}$$

$$e) \Delta_r G^\circ_1(T) = -RT \ln K^\circ_1 \text{ d'où } K^\circ_1(900) = 5,77 \cdot 10^{28}$$

$K^\circ_1 \gg 1$: la réaction peut être considérée comme (quasi) totale.

I.B.5) Fluoration de $\text{UO}_{2(s)}$

$$a) \Delta_r G^\circ_2(T) = -RT \ln K^\circ_2 \text{ d'où } K^\circ_2(700) = 6,79 \cdot 10^4$$

b) Tableau d'avancement :

	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{UF}_{4(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Nb total N_{gaz}
E.I	1	1			
E.F.	$1-\xi$	$1-4\xi$	ξ	2ξ	$1-2\xi$

$$D'après la loi d'action des masses : K^\circ_2 = (P_{\text{H}_2\text{O}}/P^\circ)^2 / (P_{\text{HF}}/P^\circ)^4$$

$$D'après la loi de Dalton : P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \xi P / (1-2\xi) \text{ et } P_{\text{HF}} = (1-4\xi)P / (1-2\xi) \text{ avec } P = P^\circ$$

$$D'où K^\circ_2 = 4 \xi^2 (1-2\xi)^2 / (1-4\xi)^4 \text{ ou } \sqrt[4]{K^\circ_2} \sqrt{K^\circ_2} = 2 \xi (1-2\xi) / (1-4\xi)^2$$

On en déduit $\xi = 0,242 \text{ mol}$ (seule solution possible car ξ doit être inférieur à 0,25 mol)

La composition finale est donc :

0,756 mol de $\text{UO}_{2(s)}$; $3,09 \cdot 10^{-2}$ mol de $\text{HF}_{(g)}$; 0,242 mol de $\text{UF}_{4(s)}$; 0,484 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

c) Si on part de 0,1 mol de $\text{UO}_{2(s)}$ pour 1 mol de $\text{HF}_{(g)}$, l'équilibre ne pourra pas être atteint, $\text{UO}_{2(s)}$ disparaîtra avant :

La composition finale sera : 0,6 mol de $\text{HF}_{(g)}$; 0,1 mol de $\text{UF}_{4(s)}$; 0,2 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Pour transformer $\text{UO}_{2(s)}$ entièrement, il faut un grand excès de $\text{HF}_{(g)}$ (10 fois plus).

I.B.6) Obtention de l'uranium métallique

a) Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_f H^\circ(\text{U}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{MgF}_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{UF}_{4(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Mg})$$

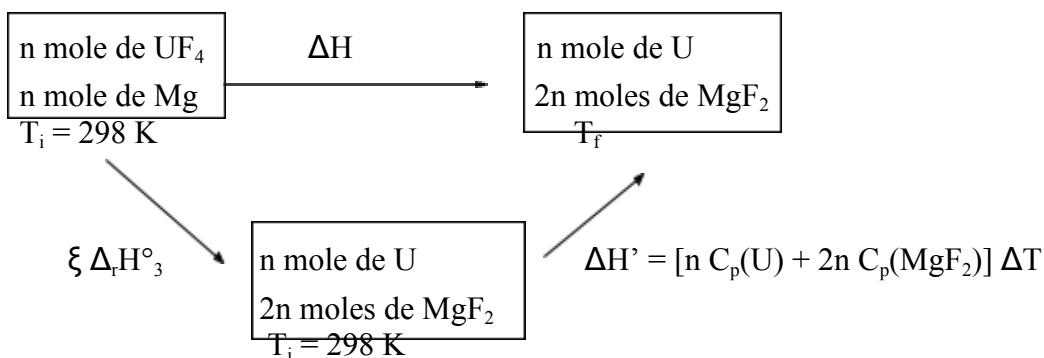
$$\text{Calcul à } 298 \text{ K : } \Delta_r H^\circ_3 = -327 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La transformation est exothermique car $\Delta_r H^\circ_3 < 0$

b) On cherche une température maximale : on suppose donc que les réactifs sont en proportions stoechiométriques, que le réacteur est isobare et adiabatique et qu'il n'y a pas de changement d'état alors

$$\Delta H = 0.$$

H étant une fonction d'état, on peut choisir un chemin réversible :



On a $\xi = n$ (réaction totale)

$$\text{D'où } \Delta H = 0 = n \Delta_r H^\circ_3 + [n C_p(\text{U}) + 2n C_p(\text{MgF}_2)] \Delta T$$

$$\text{On en déduit } T_f = T_i - \Delta_r H^\circ_3 / [C_p(\text{U}) + 2 C_p(\text{MgF}_2)] = 2470 \text{ K}$$

Non seulement l'uranium est fondu mais également le magnésium ! **L'hypothèse n'est pas vérifiée.**

c) Conditions pour obtenir cette température maximale : les réactifs sont en proportions stoechiométriques, que le réacteur est isobare et adiabatique (et pas de changement d'état...).

d) Obtenir l'uranium liquide doit permettre de le récupérer plus facilement grâce aux écarts de densité.