

Les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec celui utilisé pour les données. Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

Du minerai d'uranium à la production d'électricité

La France produit l'essentiel de son électricité — environ 75% — à partir de centrales électriques nucléaires. Ces centrales utilisent comme source d'énergie un « combustible » constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235, seul isotope fissible, afin d'atteindre une teneur de l'ordre de 4%. Avant utilisation dans une centrale, le minerai doit donc d'abord être traité afin de produire ce combustible.

I Métallurgie de l'uranium

I.A – Propriétés de l'uranium

I.A.1) L'uranium est un élément qui possède plusieurs isotopes. Rappeler la définition d'un isotope. Citer deux isotopes d'un autre élément. Du point de vue purement chimique, y a-t-il une différence de comportement entre deux isotopes ? Pourquoi ?

Les deux principaux isotopes de l'uranium sont $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$ de masses molaires respectives 235,0439 g.mol⁻¹ et 238,0508 g.mol⁻¹.

I.A.2) Donner la composition du noyau de chacun des isotopes de l'uranium.

I.A.3) La masse molaire de l'uranium naturel est de 238,0289 g.mol⁻¹. En déduire la teneur en uranium 235 de l'uranium naturel.

I.A.4) L'uranium métallique existe sous trois formes cristallines notées α , β et γ . La variété γ (entre 775°C et 1130°C) cristallise sous une forme cubique centrée. Représenter la maille. Combien cette maille contient-elle d'atomes ?

I.A.5) Le paramètre de maille est de 350 pm. En déduire le rayon atomique de l'uranium dans cette structure.

I.B – Du minerai au combustible

Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U₃O₈. Selon les gisements, la teneur initiale est de 1 à 2 kg d'uranium par tonne de minerai. Ce minerai est donc dans un premier temps traité sur place afin d'éviter d'énormes frais de transport. Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre (450 µm environ) avec addition d'eau.

I.B.1) Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans UO₂ et UO₃ ?

I.B.2) En supposant que la pechblende U₃O₈ est en fait un mélange des deux oxydes précédents, déduire sa composition.

La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium (Na^+ , Na^+ , ClO_3^- , ClO_3^-).

En présence d'eau, on travaillera avec les espèces U(s), U³⁺, U⁴⁺, UO_2^{2+} , UO_2^{2+} , U(OH)_{4(s)} et UO₂(OH)_{2(s)}. Le diagramme potentiel-pH (pour C_{tracé} = 1 mol.L⁻¹) est fourni sur le document réponse, à rendre avec la copie.

I.B.3)

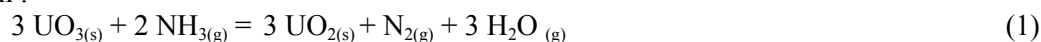
a) Attribuer chaque domaine A à F à une espèce de l'uranium. On justifiera rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.

- Calculer les équations des deux frontières verticales.
- Déterminer les pentes des segments séparant B et F d'une part, A et F d'autre part.
- En quoi le point entouré est-il particulier? Écrire la réaction que subit B au-delà de ce point.
- Calculer le potentiel du couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.
- Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape?
- Écrire l'équation-bilan de la réaction de UO_2 avec ClO_3^- en milieu acide.

On utilise 1 à 2 kg de chlorate de sodium et 30 à 50 kg d'acide sulfurique par tonne de minerai. En réalité, le minerai est traité à 70°C environ pendant 6 à 7 heures. La solution obtenue comporte un certain nombre d'impuretés (notamment des cations métalliques) qui vont être éliminées par une série de procédés de précipitation sélective/filtration. À l'issue de ces purifications, on obtient une solution concentrée de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Après précipitation du nitrate et décomposition thermique, on obtient UO_3 avec une grande pureté. L'étape suivante consiste à réduire UO_3 en UO_2 puis à le transformer en UF_4 . Cette transformation est réalisée en France par la société Comurhex-Malvézi à Narbonne (Aude) : UO_3 est introduit par le haut d'un four en « L » et est réduit en UO_2 par l'action de H_2 provenant de la décomposition d'ammoniac, puis fluoré en UF_4 par le fluorure d'hydrogène HF.

I.B.4) Réduction de UO_3

On considère la réaction :



- Calculer $\Delta_r H_1^\circ$, $\Delta_r H_1^\circ$ (298 K). Pour favoriser la formation de UO_2 , a-t-on intérêt à travailler à haute ou basse température ?
- A-t-on intérêt à travailler à pression élevée ? Justifier.
- Calculer $\Delta_r S_1^\circ$, $\Delta_r S_1^\circ$ (298 K). En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham (qu'on rappellera), déterminer $\Delta_r G_1^\circ$, $\Delta_r G_1^\circ$ (298 K).
- On travaille à 900 K et 1 bar. Calculer la constante d'équilibre; conclure.

I.B.5) Fluoration de UO_2

On considère à présent la réaction :



On donne $\Delta_r G_2^\circ$, $\Delta_r G_2^\circ$ (T) = $-235,2 + 0,2435 T$ en kJ.mol⁻¹.

On maintient la température à 700 K et la pression totale à 1 bar.

- Déterminer la constante d'équilibre K_2° , K_2° à 700 K.
- Si l'on part de 1 mole de UO_2 et 1 mole de HF, quelle sera la composition finale du système?
- Même question en partant de 0,1 mole de UO_2 pour 1 mole de HF. Que remarque-t-on dans ce cas?

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

La dernière étape amenant à l'obtention d'uranium métallique consiste en une réaction de magnésiothermie, le tétrafluorure d'uranium réagit avec le magnésium selon la réaction :



On considérera que tous les solides et liquides sont purs dans leur phase.

- Calculer $\Delta_r H_3^\circ$, $\Delta_r H_3^\circ$. La transformation est-elle endothermique ou exothermique?
- Calculer la température finale maximale atteinte en supposant qu'il n'y a pas de changement d'état et que la température initiale est de 298 K. L'hypothèse faite est-elle vérifiée ?
- Quelles sont les conditions qui doivent être réunies pour obtenir cette température maximale?
- La température atteinte est en réalité moins grande, mais l'uranium est tout de même obtenu à l'état liquide. Expliquer en quoi c'est un avantage.

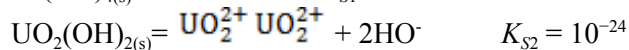
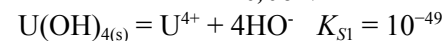
Données numériques (à 298 K)

Masses molaires atomiques (en g mol⁻¹)
Constante des gaz parfaits

H : 1; C : 12; O : 16
R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

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

Constantes de solubilité :



Températures de fusion du magnésium : 923 K
de l'uranium : 1405 K

Potentiels standard d'oxydo-réduction E° à pH = 0 :

Couple	$\text{U}^{3+}/\text{U(s)}$	$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	ClO_3^-/Cl
$E^\circ \text{ (V)}$	-1,80 V	- 0,63 V	0,00 V	1,23 V	1,45 V

Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température) :

Espèce	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{F}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{UO}_{3(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	0	0	0	-241,8	-46,19	-271,1	-1085	-1224
S_m° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	130,6	191,5	202,7	188,7	192,3	173,7	77,8	98

Espèce	$\text{UF}_{4(s)}$	$\text{U}_{(s)}$	$\text{Mg}_{(s)}$	$\text{MgF}_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	-1921	0	0	-1124
S_m° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	151,7	50,2	32,7	57,2
C_{pm}° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	116	27,67	24,87	61,5

Espèce	$\text{UF}_{4(s)}$	$\text{U}_{(s)}$	$\text{Mg}_{(s)}$	$\text{MgF}_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ kJ . mol ⁻¹	-1921	0	0	-1124
S_m° J . K ⁻¹ . mol ⁻¹	151,7	50,2	32,7	57,2
C_{pm}° J . K ⁻¹ . mol ⁻¹	116	27,67	24,87	61,5

• • • FIN • • •

Espèce	$\text{UF}_{4(s)}$	$\text{U}_{(s)}$	$\text{Mg}_{(s)}$	$\text{MgF}_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ kJ . mol ⁻¹	-1921	0	0	-1124
S_m° J . K ⁻¹ . mol ⁻¹	151,7	50,2	32,7	57,2
C_{pm}° J . K ⁻¹ . mol ⁻¹	116	27,67	24,87	61,5

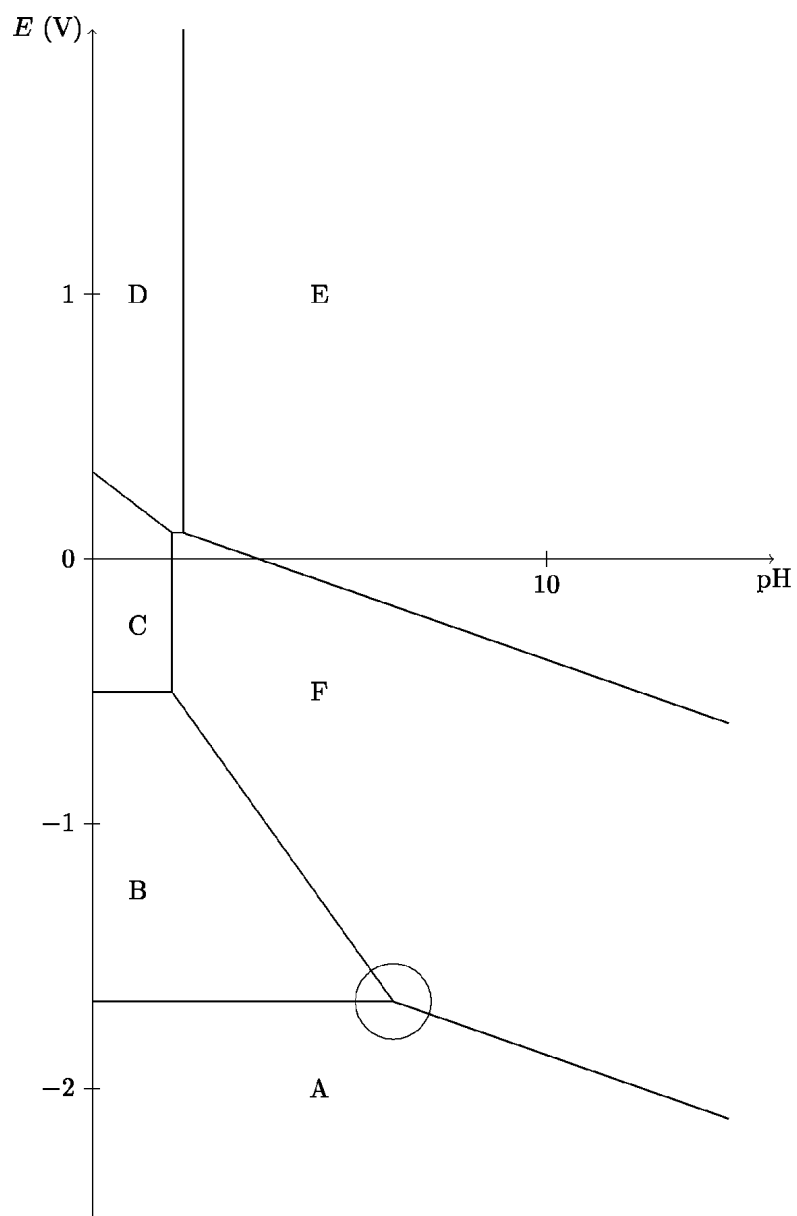


Diagramme potentiel-pH de l'uranium pour $C_{\text{tracé}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$