

I – Le combustible

Q1 : le numéro atomique de l'uranium est 92 : ^{235}U et ^{238}U comportent chacun 92 protons.

espèce	UO_2	UO_3	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \equiv \text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
no(U)	+ IV	+ VI	+ VI

Q2 : U_3O_8 est composé de 1 U^{4+} , 2 U^{6+} et 8 O^{2-} .

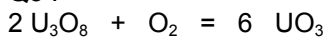
Q3 : UF_6 est un système de type AX_6 (pas de doublet non liant sur l'uranium) : U est au centre d'un octaèdre régulier dont les sommets sont occupés par les fluors. L'angle F–U–F vaut 90° .

Q4 :

$$\rho = \frac{z \cdot (M_{\text{U}} + 2 \cdot M_{\text{O}})}{N_{\text{A}} \cdot a^3} \quad z = \frac{10,96 \cdot 10^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot (546,82 \cdot 10^{-12})^3}{(238,0 + 2 \cdot 16,0) \cdot 10^{-3}} = 4$$

soit groupements formulaires par maille.

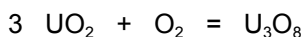
Q5 :



$$\Delta_r H^0 = 6(-1223,8) - 2(-3574,8) = -193,20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 6(96,1) - 2(282,6) - 205,2 = -193,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

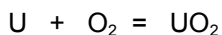
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -193,20 \cdot 10^3 + 193,8 T \text{ (en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$



$$\Delta_r H^0 = -3574,8 - 3(-1085) = -319,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 282,6 - 3(77,0) - 205,2 = -153,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

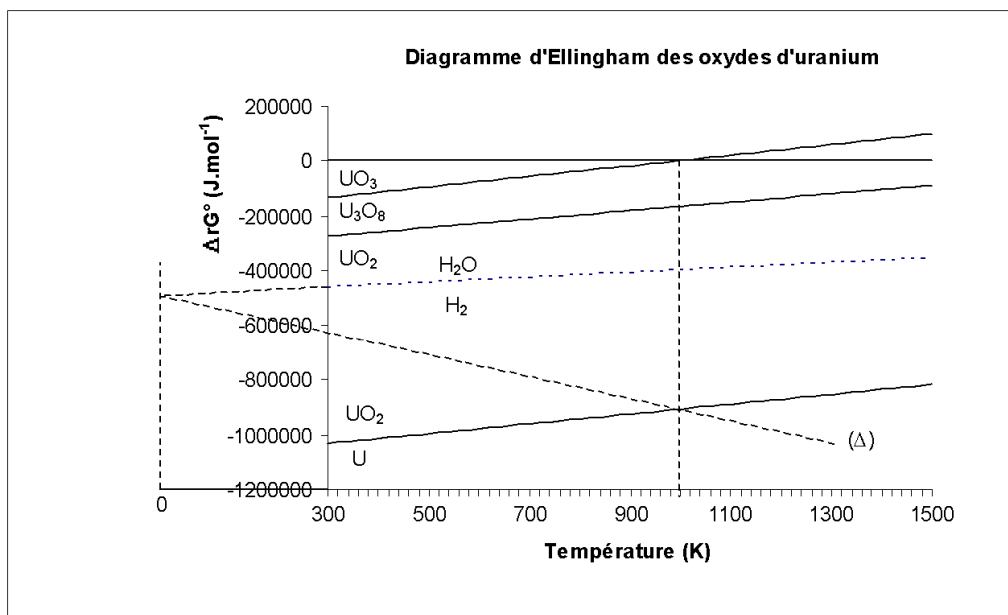
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -319,80 \cdot 10^3 + 153,6 T \text{ (en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$



$$\Delta_r H^0 = -1085,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 77,0 - 50,2 - 205,2 = -178,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -1085,0 \cdot 10^3 + 178,4 T \text{ (en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$



Q6 : Si on chauffe UO_3 sous $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, on se déplace sur l'axe des abscisses et l'on formera U_3O_8 vers 1000 K.

Q7 : $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$

inconnues intensives : x_{O_2} , x_{H_2} , $x_{\text{H}_2\text{O}}$, T , P .

équations : $= K^\circ(T)) \Rightarrow v = 3$

- La phase solide obtenue à 1000 K est UO_2
- La pression de O_2 n'est alors pas quelconque puisqu'elle est imposée par l'équilibre $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$; en effet, $v = 3$ pour cet équilibre donc, si on impose T , $P(\text{H}_2)$, $P(\text{H}_2\text{O})$, alors $P(\text{O}_2)$ est fixée.

Q8 : (question peu claire, on se lance quand même ...) Sur la courbe U/UO_2 , on lit la valeur de $RT \ln P(\text{O}_2)$ lorsque l'équilibre $\text{U} + \text{O}_2 = \text{UO}_2$ est réalisé à 1000 K : $-900\,000 \text{ J.mol}^{-1}$.

Pour l'équilibre : $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$, on a $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + 2 RT \ln) - RT \ln (P_{\text{O}_2})$ (*). D'après l'énoncé, il faut tracer la droite relative au couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, ce qui correspond à $\Delta_r G = 0$ soit $RT \ln (P_{\text{O}_2}) = \Delta_r H^\circ - T)$ (droite Δ). On voit dans cette équation que la pente dépend de $P(\text{H}_2)$ et de $P(\text{H}_2\text{O})$.

Calculons la valeur limite de $P(\text{H}_2\text{O})$: à 1000 K, on lit sur la courbe $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ tracée avec $P(\text{H}_2) = P(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ Bar}$, $\Delta_r G^\circ = -400\,000 \text{ J.mol}^{-1}$; on en déduit, d'après (*) :

$$-900\,000 = -400\,000 + 2 \cdot 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln) \text{ d'où } \ln) = -30$$

si on fixe $P(\text{H}_2) = 1 \text{ Bar}$, $P(\text{H}_2\text{O}) \approx 9 \cdot 10^{-14} \text{ Bar}$

Vérifions le sens de l'inégalité : il faut que la pente de la droite $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ soit inférieure à sa valeur limite, et donc que $2 R \ln)$ soit inférieur à sa valeur limite, c'est-à-dire $P(\text{H}_2\text{O}) < 9 \cdot 10^{-14} \text{ Bar}$;

Cette valeur étant très faible et inaccessible, cette méthode de réduction de UO_2 en U n'est pas envisageable.

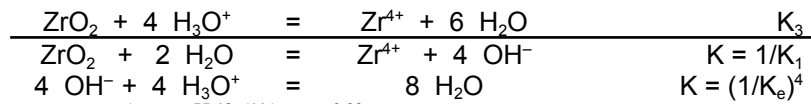
II – La gaine

Q9 : $\text{Zr} : Z = 40 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$

Le hafnium est en-dessous du zirconium dans la classification périodique, son numéro atomique est $40+32$ (remplissage de sous-couche s, p, d et f) soit 72.

Q10 : (HZrO_3^-) est l'ion hydrogénéozirconate.

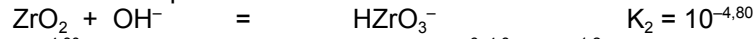
Q11 : Côté acide : on considère l'équilibre :



On a donc $K_3 = 1/(K_1 \cdot K_e^4) = 10^{-55,12+4 \cdot 14} = 10^{0,88} = 7,59$

A la frontière $K_3 = 10^{0,88} = [\text{Zr}^{4+}] / h^4$ soit $h^4 = 10^{-6} \cdot 10^{-0,88}$ soit $\text{pH} = 1,7$.

Côté basique : on considère l'équilibre :



A la frontière $K_2 = 10^{-4,80} = [\text{HZrO}_3^-] / [\text{OH}^-]$ soit $[\text{OH}^-] = 10^{-6+4,8} = 10^{-1,2}$ soit $\text{pH} = 12,8$.



Q12 :

pour $0 \leq \text{pH} \leq 1,7$ $\text{Zr}^{4+} + 4 \text{e}^- = \text{Zr}(\text{s})$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log [\text{Zn}^{4+}] = -1,44 + \frac{0,06}{4} \log 10^{-6} = -1,53 \text{V}$$

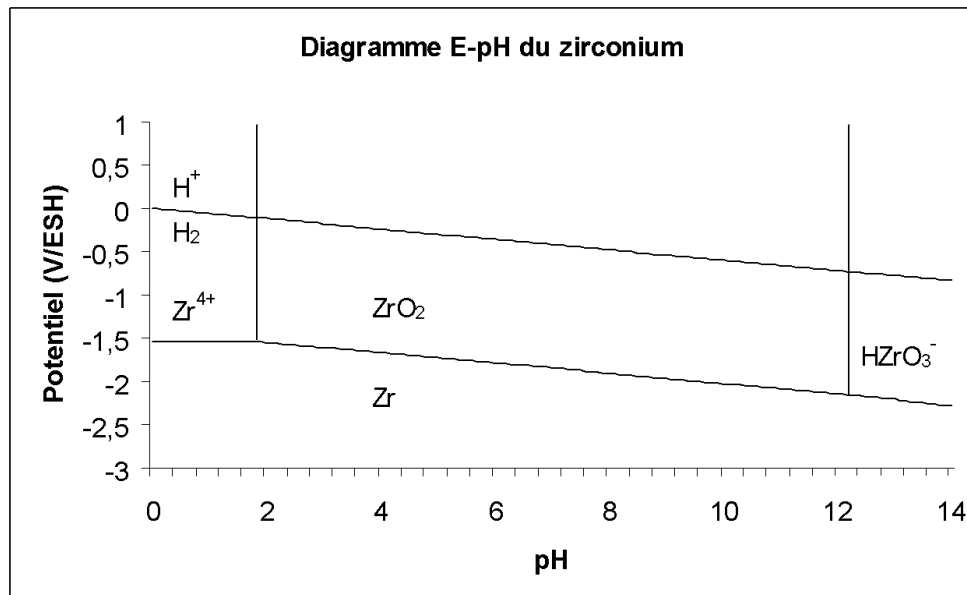
pour $1,7 \leq \text{pH} \leq 12,8$ $\text{ZrO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- = \text{Zr}(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}$

$$E = E'^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+]^4 = E'^\circ - 0,06 \cdot \text{pH} \quad (\text{en Volt})$$

pour $12,8 \leq \text{pH} \leq 14$ $\text{HZrO}_3^- + 5 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- = \text{Zr}(\text{s}) + 8 \text{H}_2\text{O}$

$$E = E''^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log \left(\frac{[\text{HZrO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^5} \right) = E''^\circ - 0,09 - 0,075 \cdot \text{pH} \quad (\text{en Volt}).$$

Q13 :



Les domaines de prédominance de l'eau et du zirconium sont disjoints : d'un point de vue thermodynamique on peut prévoir que le zirconium se corrode dans l'eau.

Q14 : La couche d'oxyde doit être couvrante et uniforme.

$$\Omega_{\text{ZrO}_2} = \frac{(91,2 + 2 \cdot 16) \cdot 10^{-3}}{5,6 \cdot 10^3} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Omega_{\text{Zr}} = \frac{91,2 \cdot 10^{-3}}{6,5 \cdot 10^3} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'où $f = \Omega_{\text{ZrO}_2} / \Omega_{\text{Zr}} = 1,6 > 1$: l'oxyde métallique est donc bien couvrant.

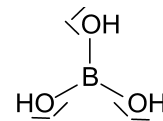
Q15 :

- l'oxyde doit être en compression si il occupe la même surface que le métal
- si la couche est trop épaisse, la compression risque de devenir trop importante et de produire la rupture de la couche protectrice.

Q16 : (question très vague et difficile à traiter vu le manque de données ...) On peut sans doute (?) supposer une forte surtension pour la réduction de H^+ en H_2 sur Zr. Voir courbes à la fin du corrigé.

III – Le milieu aqueux caloporteur

Q17 : B : Z= 40 : $1s^2 2s^2 2p^1$ H_3BO_3 : 24 électrons à placer
 H_3BO_3 est un système de type AX_3 , sa géométrie est trigonale plane.



Q18 : Pour un monoacide faible, supposé peu dissocié dans l'eau, $\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{pK}_a - \log c_0) = 0,5 \cdot (9,2 - \log(6,18/(3 \cdot 1 + 10,8 + 3 \cdot 16,0))) = 5,1$. (On vérifie que l'acide est peu dissocié $\text{pH} < 8,2$).

Q19 : Il faudrait ajouter une solution tampon (mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dans des proportions voisines, le pK_a du couple étant le plus proche possible de 8). Le tampon choisi doit sans doute avoir de plus un comportement adéquat vis à vis des neutrons.

