

I _ Les principaux minerais d'uranium

1. Les deux isotopes ont 43 protons et ne diffèrent que par leur nombre de neutrons : ^{235}U en possède 43 (= 235-92) et ^{238}U en possède 45.
Deux isotopes ayant le même nombre de protons, donc d'électrons, ont les mêmes propriétés chimiques (reliées aux électrons de valence).

2. D'après la règle empirique de Klechkowski, on remplit en priorité les orbitales de plus basse énergie (sans tenir compte d'éventuelles exceptions) : $_{92}\text{U} : (\text{Rn}) 7s^2 5f^4$.
En réalité, on observe une "anomalie" de remplissage : $(\text{Rn}) 7s^2 5f^3 6d^1$ (non demandé ici).
Les électrons de valence sont les électrons 5f (sous couche non saturée) et 7s (sous couche externe), soit **6 électrons de valence**.

Le nombre d'oxydation +VI pour U correspond à la perte des 6 e de valence, la structure est alors celle du radon (gaz rare), stable.

3. O est le plus électronégatif des deux éléments, on lui attribue le n.o.-II. Les espèces étant neutres, on en déduit le n.o. de U :

UO_2	U_3O_8	UO_3
+ IV	+XVI/ 3	+ VI

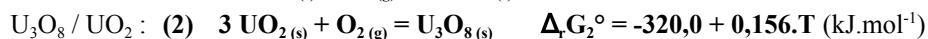
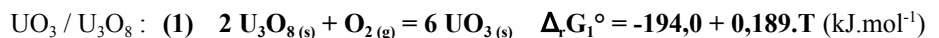
Dans U_3O_8 , le n.o. de U est intermédiaire entre ceux de UO_2 et de UO_3 . On peut considérer U_3O_8 comme $(2 \text{UO}_3 + \text{UO}_2)$.

4. Par définition : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$;

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad \Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

(loi de Hess) ;

Dans l'approximation d'Ellingham, on considère $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de T dans les intervalles où il n'y a pas changement d'état des constituants.



Sur le diagramme, le domaine d'existence de l'oxydant est situé au-dessus de la droite, celui du réducteur en-dessous.

5. Pour chacune des équations de réaction écrites ci-dessus, l'affinité chimique s'écrit :

$$A_i = -\Delta_r G_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \right) \quad \text{Pour } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}, \quad A_i = -\Delta_r G_i^\circ(T)$$

$\text{UO}_2(\text{s})$ apparaît dans deux couples ;

UO_2 / U : $\forall T \leq 1100 \text{ K}$, d'après le diagramme $\Delta_r G_1^\circ < 0$, donc $\Delta_r G_1 > 0$ sous $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.
 $\text{UO}_2(\text{s})$ est donc stable vis à vis de U.

$\text{U}_3\text{O}_8 / \text{UO}_2$: $\forall T \leq 1100 \text{ K}$, d'après le diagramme $\Delta_r G_2^\circ < 0$, donc $\Delta_r G_2 > 0$ sous $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.
 $\text{UO}_2(\text{s})$ est donc oxydé en $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ à toute température.

Il faut donc maintenant examiner la stabilité de U_3O_8 à 1100 K. D'après le diagramme,

$\Delta_r G_3(1100)^\circ > 0$, donc sous $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $\Delta_r G_3(1100) < 0$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ est stable.

Conclusion : $\text{UO}_2(\text{s})$ est oxydé en $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ par chauffage à 1100 K sous $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

6. Les données fournies ($\Delta_r G^\circ(T)$) permettent de déterminer la constante d'équilibre à 1000 K :



On établit un bilan de matière en partant d'un mélange équimolaire en CH_4 et H_2O :

qtés de matière	CH_4	H_2O	C O	H_2	$\Sigma n_{i \text{ gaz}}$
Ét.initial	n	n	0	0	2n
Équilibre	$n(1-\eta)$	$n(1-\eta)$	$n\eta$	$3n\eta$	$2n(1+\eta)$

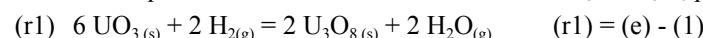
$$\text{À l'équilibre, } Q_{\text{eq}} = \left(\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{\text{eq}} = K^\circ \quad \text{soit} \quad \frac{3^3 \cdot \eta^4 \cdot P^2}{(1-\eta)^2 \cdot 2^2 (1+\eta)^2 \cdot P^{\text{o}_2}} = K^\circ ; \quad \text{on trouve } \eta \approx 0,76$$

7. Avec les données de l'énoncé, on détermine, pour l'équation de réaction (coef. 1 pour O_2) :



La droite ainsi obtenue se situe dans le domaine de stabilité de UO_2 ; on peut qualitativement s'attendre à la réduction de UO_3 en UO_2 .

Écrivons l'équation de la réaction de réduction de UO_3 en U_3O_8 par H_2 :

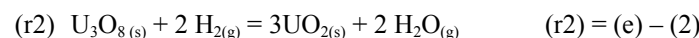


Exprimons l'affinité chimique relative à cette équation de réaction :

$$A_{r1} = A_{r1}^\circ - RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2} \right) \quad \text{avec } \Delta_r G_{r1}^\circ = \Delta_r G_e^\circ - \Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_{r1}^\circ - \Delta_r G_e^\circ$$

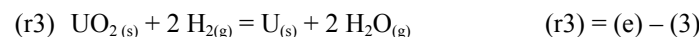
Si on impose $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ en excès, alors $\Delta_r G_{r1} = \Delta_r G_{r1}^\circ - \Delta_r G_e^\circ > 0$ puisque, d'après le diagramme, $\Delta_r G_{r1}^\circ > \Delta_r G_e^\circ$ à toute température. On observe donc la réduction quantitative de UO_3 en U_3O_8 .

Appliquons le même raisonnement au couple $\text{U}_3\text{O}_8 / \text{UO}_2$:



Le même raisonnement montre qu'à toute température, pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ en excès, on observe également la réduction quantitative de U_3O_8 en UO_2 .

Pour la dernière réaction possible :



On montre que $\Delta_r G_{r3} < 0$ à toute température pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ en excès, UO_2 n'est pas réduit par H_2 .

La phase solide obtenue quand on soumet UO_3 au mélange H_2 , H_2O dans les conditions imposées et à 1000 K est UO_2 .

Par ailleurs, H_2 et H_2O étant en excès, l'équilibre (e) est toujours atteint. Pour cet équilibre, on peut calculer la variance générale : $\nu = 3 + 2 - 1 - 1 = 3$ (théorème des phases). Or on impose

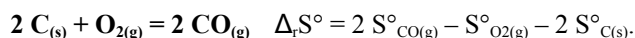
la température $T = 1000 \text{ K}$, ainsi que les deux pressions partielles $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, la variance particularisée est alors nulle, $(P_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$ est alors fixée

8. La réaction étudiée est (r3) $\text{UO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{U}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (r3) = (e) - (3).

$$A_{r3} = (\Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_e^\circ) - RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2} \right) = -601.10^3 + 0,088.T - RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2} \right) \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}.$$

Pour que la réduction soit possible à 1000 K avec $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, il faut $A_{r3} \geq 0$, soit : $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 4.10^{-14} \text{ bar}$, cette condition n'est pas réalisable.

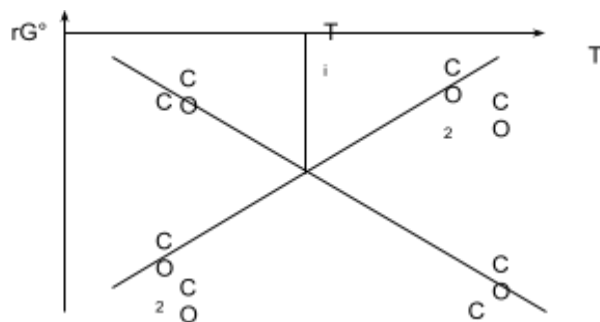
9. La pente des droites d'Ellingham est $-\Delta_r S^\circ$ pour l'équation de réaction étudiée.



De manière générale, $S^\circ_{\text{i(g)}} \gg S^\circ_{\text{i(s)}}$; si on admet que l'entropie molaire de tous les gaz est du même ordre de grandeur (vérifié ici), alors pour cette équation de réaction, $\Delta_r S^\circ > 0$ (la réaction se fait avec augmentation de la quantité de gaz), la pente de la droite d'Ellingham est négative.

Pour l'équation $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{CO}_2(\text{g})$, on trouve cette fois $\Delta_r S^\circ < 0$ (diminution de la quantité de gaz formé), donc une pente positive.

Le tracé rapide fournit un diagramme de ce type :



On constate que pour $T \leq T_i = 977 \text{ K}$, les domaines de prédominance de CO sont disjoints, CO est instable et se dismute selon l'équation de réaction : $2 \text{CO}(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

Pour $T \leq T_i$, la seule équation de réaction d'oxydation que la thermodynamique prévoit d'écrire est la suivante : $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r G^\circ(T) = -394,0 + 0,003.T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$

On en déduit alors le diagramme complet (cf graphe).

10. Un composé est d'autant plus réducteur que sa droite d'Ellingham est plus basse.

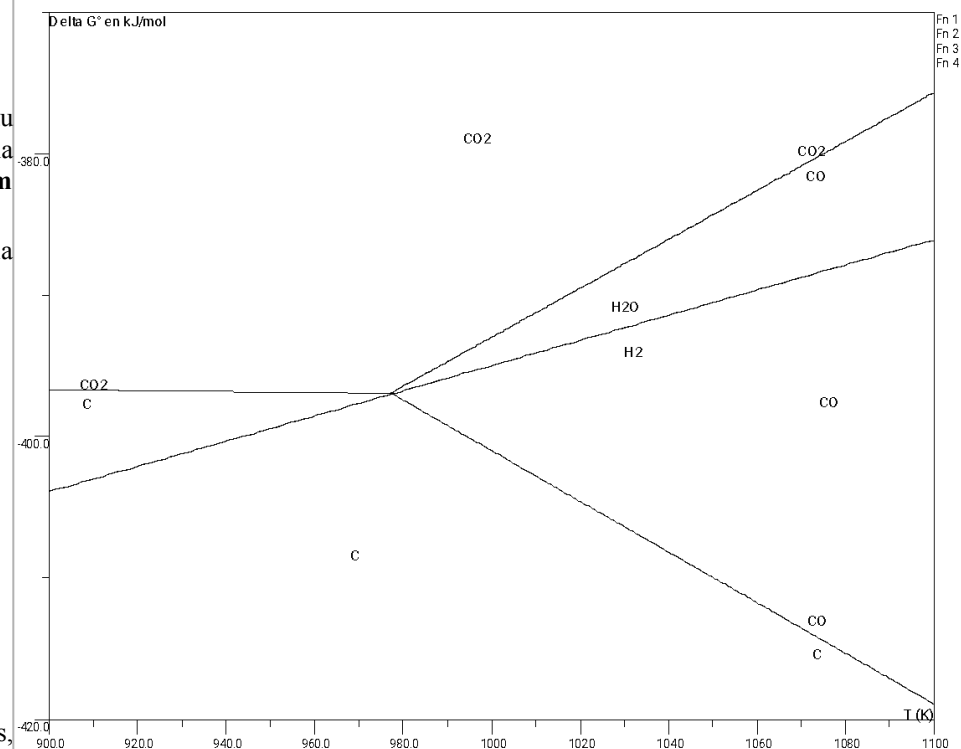
Par ex, pour la réduction de UO_2 en U par H_2 (éq de réaction r3) on a trouvé $A_{r3} = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_e^\circ$, $\Delta_r G_e^\circ$ enthalpie libre standard du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ relative au réducteur. Si on choisit un réducteur tel que $\Delta_r G_e^\circ < \Delta_r G_3^\circ$, alors $K^\circ_{r3} > K^\circ_{r3}$, la réduction par H_2 est thermodynamiquement défavorisée.

La lecture du diagramme permet ainsi de conclure que :

pour $T \leq T_i = 977 \text{ K}$, H_2 est meilleur réducteur de C (couple CO_2/C)

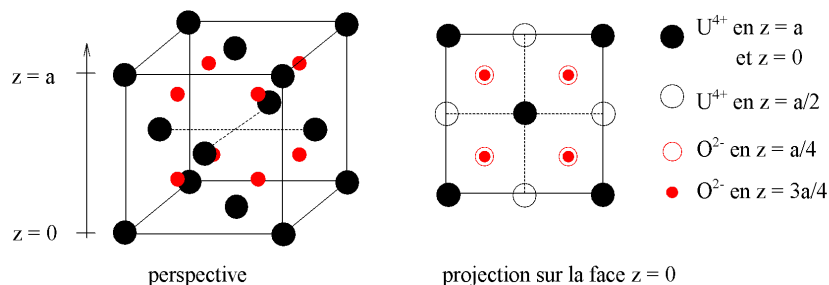
**pour $T > T_i = 977 \text{ K}$, C (couple CO/C) est meilleur réducteur que H_2 ,
CO (couple CO_2/CO) est moins bon réducteur de H_2 .**

L'utilisation du C graphite permettrait éventuellement d'envisager la réduction de UO_2 en U (à préciser en reportant la droite CO/C sur le diagramme des oxydes d'uranium). En outre, C et CO sont des réducteurs moins coûteux que H_2 , mais ils ont l'inconvénient de former éventuellement des mélanges U-C pas forcément souhaités !.



II – Cristallochimie de l'uraninite UO_2 .

1.



On dénombre, dans chaque maille :

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \begin{array}{l} \text{8 sommets communs chacun à 8 mailles} \\ \text{cations } \text{U}^{4+} \quad \text{6 centres de faces, communs chacun à 2 mailles} \end{array}$$

8 anions O^{2-} , tous propres à la maille,
soit **4 motifs UO_2 par maille cubique conventionnelle.**

L'uraninite cristallise dans le même système que le fluorure de calcium CaF_2 .

Coordinance anion-cation : O^{2-} est proche de 4 U^{4+} (O^{2-} en site tétraédrique)

Coordinance cation-anion : U^{4+} en entouré par 8 anions (l'ion U^{4+} au centre de la face représentée ci-dessus est entouré par les 4 anions du plan $z = a/4$ et les 4 O^{2-} du plan $z = -a/4$).

2. La plus petite distance anion-cation correspond au 1/4 de la grande diagonale du cube :

$$d_{\text{U-O}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_- \quad \text{si on admet le contact cation-anion, d'où } a \approx 554 \text{ pm.}$$

La compacité est le rapport du volume occupé par les ions (sphériques) sur celui de la maille :

$$C = \frac{4\pi}{3} \frac{(4r_+^3 + 8r_-^3)}{a^3} = 0,638$$

$$\rho = \frac{4M_{\text{U}} + 8M_{\text{O}}}{N \cdot a^3} = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$$

Masse volumique :

3. Critères correspondant à la stabilité de la structure :

$$\text{contact anion-cation : } \frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_- \quad \text{non contact anion-anion : } 2r_- \leq \frac{a}{2}$$

d'où $\frac{r_+}{r_-} \geq (\sqrt{3} - 1) = 0,732$; d'après les données : $\frac{r_+}{r_-} = 0,714$, **le critère n'est pas vérifié**, la stabilité de cette structure n'était a priori pas prévisible sur ce seul critère.

4. Dans le cas du mécanisme II, l'insertion d'ions oxygène ne peut se faire que dans les sites octaédriques. On trouve 1 site octaédrique au centre de la maille, les autres sont centrés au

milieu de chaque arête. On dénombre ainsi $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques par maille.

5. La densité donne la masse volumique de cet oxyde non stœchiométrique : $\rho' = 11,0 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur supérieure à celle calculée au 2. Le paramètre de maille étant supposé inchangé, cela suppose un excès de matière dans la maille, soit une **formule UO_{2+y}** . La valeur de la masse volumique permet de déterminer y :

$$\rho' = \frac{4[M_{\text{U}} + (2 + y)M_{\text{O}}]}{N \cdot a^3} \quad \text{soit } y = 0,732 ; \text{ l'oxyde a pour formule } \text{UO}_{2,732}.$$

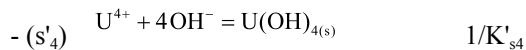
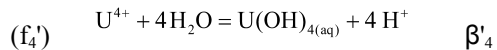
Rq : la formule U_{1-x}O_2 conduirait à une masse volumique $\rho'' = \frac{4[(1-x)M_{\text{U}} + 2M_{\text{O}}]}{N \cdot a^3}$ inférieure à ρ .

6. L'introduction d'ions O^{2-} supplémentaires (par rapport à la stœchiométrie 1/2) dans les sites octaédriques devrait conduire à une augmentation du paramètre de maille.

Pour respecter l'électroneutralité du cristal, l'excès d'ions O^{2-} doit être compensé par l'apparition de charges positives supplémentaires ; ceci est réalisé par l'oxydation des ions U^{4+} en U^{6+} : ces cations ont un rayon r_{6+} plus petit que celui des cations U^{4+} , et l'attraction anion-cation plus importante, ce qui va dans le sens d'une diminution du paramètre de maille.

III – L'uranium en solution aqueuse diluée.

1. Précipitation de $U(OH)_4(s)$ à partir de $U(OH)_{4(aq)}$: (p) $U(OH)_{4(aq)} = U(OH)_{4(s)} K_p$
 Cette équation de réaction est combinaison linéaire de :



$$K_p = \frac{K_e^4}{\beta_4' \cdot K_{s4}'} = 10^{-1}$$

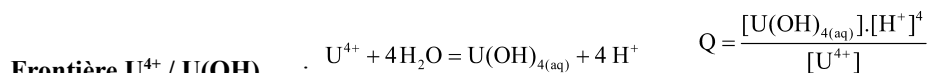
$$(p) = -(f_4') - (s_4') + 4(e) \quad Q = \frac{1}{[U(OH)_{4(aq)}] / c^0}$$

Pour l'équilibre (p),
 or, d'après l'énoncé, $[U(OH)_{4(aq)}] \leq c_0 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $Q \geq 10^7 > K_p$.

Pour la réaction (p), $\Delta G = RT \ln(K_p/Q) < 0$, la précipitation de $U(OH)_{4(s)}$ n'est donc pas observée.

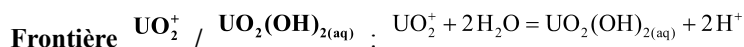
2. Compte-tenu de l'absence de précipitation des hydroxydes IV et VI, et des données (couples d'oxydo-réduction), les différentes espèces de l'uranium à prendre en compte sont :

	U^{4+}	$U(OH)_{4(aq)}$	UO_2^+	UO_2^{2+}	$UO_2(OH)_{2(aq)}$	$UO_2(OH)_3^-$
n.o (U)	IV		V	VI		

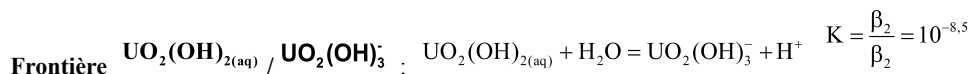


L'équipartition de l'élément U s'écrit $[U^{4+}]_{eq} = [U(OH)_{4(aq)}]_{eq}$; en reportant dans l'expression

$$\text{de } Q_{eq}, \text{ il vient } pH_{front} = -\frac{\log(\beta_4')}{4} = 1,5 \quad (\text{correspond à la frontière verticale } pH = pH(B) \text{ du } Rq : \text{ ces résultats sont en accord avec le diagramme fourni.})$$



$$\text{À la frontière : } [UO_2^+] = [UO_2(OH)_{2(aq)}] \quad pH_{front} = -\frac{\log(\beta_2')}{2} = 5,5 \quad (= pH(C))$$



$$\text{frontière : } [UO_2(OH)_{2(aq)}] = [UO_2(OH)_3^-] \quad pH_{front} = -\log\left(\frac{\beta_2}{\beta_3}\right) = 8,5 \quad = pH(E)$$

On peut alors dresser le tableau des espèces prédominantes en fonction du pH pour chaque n.o. :

pH	1,5	5,5	8,5
IV	U^{4+}	$U(OH)_{4(aq)}$	
VI	UO_2^{2+}	$UO_2(OH)_2$	$UO_2(OH)_3^-$

et attribuer à chaque domaine du diagramme l'espèce prédominante correspondante :

domaine	1	2	4	5	6	3
espèce prédominante	$U(OH)_{4(aq)}$	U^4_+	UO_2^{2+}	$UO_2(OH)_2$	$UO_2(OH)_3^-$	UO_2^+

Le domaine 3 correspond à la dernière espèce, non étudiée ci-dessus.

Frontière [AB] : correspond à la demi-équation : $UO_2^+ + e^- + 4H^+ = U^{4+} + 2H_2O \quad (1)$

$$\text{Formule de Nernst : } E = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[UO_2^+] \cdot [H^+]^4}{[U^{4+}]} \quad ; \text{ sur la frontière : } [UO_2^+] = [U^{4+}]$$

d'où $E_{AB} = 0,37 - 0,24 \text{ pH}$.

Frontière [CD] : correspond à la demi-équation : $UO_2(OH)_2 + e^- + 2H^+ = UO_2^+ + 2H_2O$

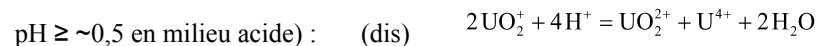
$$E = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[UO_2(OH)_2] \cdot [H^+]^2}{[UO_2^+]} = E_2^\circ - 0,12 \text{ pH}$$

Pour calculer E° de ce couple, on peut soit utiliser une combinaison linéaire des équations de réactions et des constantes fournies, soit utiliser la continuité du potentiel en C et déterminer l'équation de la frontière AC (calcul le plus simple ici) :

$$\text{Frontière AC : } UO_2^{2+} + e^- = UO_2^+ \quad (3) \quad E = E_3^\circ = 0,19 \text{ V} \quad \text{d'où } E_2^\circ = 0,85 \text{ V.}$$

$E_{CD} = 0,85 - 0,12 \text{ pH}$.

3. Dismutation de UO_2^+ (le diagramme montre que le domaine de cette espèce est limité à



combinaison linéaire de (1) et (3) : (dis) = (1) - (3) d'où $RT \ln K_{dis}^\circ = \frac{RT}{n} (E_1^\circ - E_3^\circ)$

$$\log K_{dis}^\circ = \frac{E_1^\circ - E_3^\circ}{0,06} = 3 \quad K_{dis}^\circ = 10^3$$

Rq : UO_2^+ se dismute également en milieu basique (domaine de prédominance limité à $pH \leq \sim 7$:

