Problème III : L'uranium

Un élément combustible nucléaire comprend deux parties : une gaine et le combustible nucléaire lui même. Le combustible est le plus souvent l'uranium (métal ou alliage d'uranium) ou encore le dioxyde d'uranium UO_2, poudre brun foncé mise sous forme de comprimé.

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique Z = 92, appartenant au groupe des actinides du tableau des éléments. L'actinium (Z = 89) est situé en dessous du lanthane (colonne IIIa). L'uranium se présente dans l'écorce terrestre principalement sous forme de deux isotopes, radioactifs :

$$^{238}\text{U}\ (99{,}3\%)\ \text{et}\ ^{235}\text{U}\ (0{,}7\%).$$

L'uranium est extrait d'un minerai, à faible teneur, contenant l'uranium sous forme U_3O_8 . Généralement le minerai est attaqué à l'acide sulfurique en présence d'un oxydant fort, le chlorate de potassium. Après diverses opérations de purification, on obtient une solution aqueuse concentrée de nitrate d'uranyle (UO_2^{2+}). Puis le trioxyde d'uranium UO_3, solide orange, est préparé par précipitation du nitrate, suivie d'une calcination. L'élaboration de l'uranium comprend ensuite deux phases, la préparation du tétra fluorure UF_4, suivie de la réduction en métal.

Pour mieux comprendre les étapes précédentes, on se propose, après avoir examiné quelques propriétés structurales, d'étudier les domaines de stabilité des espèces contenant de l'uranium en solution aqueuse, de détailler et analyser les étapes de préparation du métal.

A - Cristallographie

L'uranium possède trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion (1132°C). La phase α apparaît pour t < 668 °C. La phase β existe entre 668 °C et 775 °C. La phase γ est de structure cubique centré pour 775 °C < t < 1132 °C. A l'aide des données ci-après on demande de préciser quelques caractéristiques structurales de la phase g .

Données (à 1% près) :

- Masse molaire de l'uranium : M = 238 g mol $^{-1}$
- a = 350 pm

1- Dessiner une maille conventionnelle du réseau cristallin associé à cette phase. Quelle est la relation qui lie le côté a de la maille usuelle et le rayon atomique R de l'uranium ? Calculer le rayon atomique de l'uranium dans cette structure (2 chiffres significatifs suffisent).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

2- Calculer le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité.

3- Calculer la masse volumique de l'uranium (2 chiffres significatifs suffisent).

4- Déterminer la configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental.

Expliquer pourquoi on trouve fréquemment l'uranium au degré d'oxydation +VI.

D'autres éléments donnent aussi des composés stables au degré +VI : parmi ceux-ci, on trouve :

- le soufre. Donner le numéro atomique du soufre et sa configuration électronique sachant qu'il donne des composés stables au degré d'oxydation +VI et qu'il se situe dans la classification périodique entre le néon (Ne, Z=10) et l'argon (Ar, Z=18) ;
- les éléments de transition de la colonne 6 : chrome, molybdène, tungstène. Expliquer pourquoi ces éléments donnent des composés stables au degré +VI, en traitant uniquement le cas du chrome (Cr, Z=24).

Citer une cause possible à l'origine des différences observées entre les rayons métalliques de certains éléments de la colonne 6 et celui, calculé en **1,** de l'uranium, de numéro atomique Z = 92 :

Elément	Chrome (Cr, Z=24)	Molybdène (Mo, Z=42)
rayon métallique (pm)	129	139

B - L'uranium en solution aqueuse.

On donne ci-dessous les potentiels redox standard (à pH = 0 et à 25°C) des principaux couples de l'uranium. Les indices (s) et (aq) désignent respectivement les espèces en phase solide et en solution aqueuse.

Couple redox	$U_{(s)}/U^{3+}_{(aq)}$	$U^{3+}_{(aq)}/U^{4+}_{(aq)}$	$U^{4+}_{(aq)}/UO_2{}^{+}_{(aq)}$	$UO_2{}^{+}_{(aq)}/UO_2{}^{2+}_{(aq)}$
E° (V)	- 1,8	- 0,63	+ 0,60	+0,05

5- Donner le degré d'oxydation n de l'uranium dans chacune des espèces indiquées.

6- Calculer les potentiels redox standard E°_n, n étant le degré d'oxydation de l'uranium dans l'espèce considérée en solution aqueuse, pour les trois couples suivants :

couple $U_{(s)} / U^{4+}_{(aq)}$; couple $U_{(s)} / UO_2{}^{+}_{(aq)}$; couple $U_{(s)} / UO_2{}^{2+}_{(aq)}$.

7- Construire un diagramme avec en ordonnée le produit $n \bullet E^\circ_n$ et en abscisse n. Placer sur ce diagramme les points représentatifs des différentes espèces considérées, et tracer le diagramme (appelé diagramme de FROST) en joignant les points représentatifs.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

8- Montrer que la pente du segment reliant les points d'abscisses n = 4 et n = 6 représente le potentiel standard du couple $U^{4+}_{(aq)} / UO_2^{2+}_{(aq)}$.

9- En déduire que, d'après le diagramme, l'espèce UO_2^+ n'est pas stable en solution aqueuse.

10- En milieu acide, UO_2^+ subit une dismutation.

Ecrire les demi-réactions redox et la réaction de dismutation.

Définir et calculer l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre de cette dismutation.

Peut-on dire que la réaction de dismutation est quantitative ?

11- Justifier qualitativement le choix des conditions d'attaque du minerai, précisées en introduction de l'énoncé, et expliquer pourquoi on obtient l'ion uranyle UO2 2+ en fin de traitement.

C - Métallurgie

On décrit maintenant un procédé d'obtention de l'uranium à partir de son trioxyde par plusieurs réactions. On négligera pour simplifier les réactions faisant intervenir notamment le composé intermédiaire $\mathbf{U_3O_{8\,(s)}}$. On peut ainsi schématiquement représenter le procédé d'élaboration de l'uranium par les trois réactions suivantes, réalisées chacune sous une pression de 1 bar, mais dans des fours différents. L'indice (g) se rapporte à une espèce en phase gazeuse.

(1) $\mathbf{UO_{3\,(s)} + H_{2\,(g)} \rightleftarrows UO_{2\,(s)} + H_2O_{\,(g)}}$

(2) $\mathbf{UO_{2\,(s)} + 4\,HF_{\,(g)} \rightleftarrows UF_{4\,(s)} + 2\,H_2O_{\,(g)}}$

(3) $\mathbf{UF_{4\,(s)} + 2\,Mg \rightleftarrows U + 2\,MgF_{2\,(s)}}$

Etude de la réaction de formation de UO2.

En fait la première étape du procédé décrit ci-dessus **(P**1) peut se dérouler autrement :

La réaction (1) de réduction par l'hydrogène de UO_3 peut être remplacée par une étape réactionnelle, à l'abri de l'air, sous une pression de 1 bar, faisant intervenir de l'ammoniac NH_3 gazeux envoyé sur UO_3 à relativement basse température, pour donner directement UO_2. Dans le même four, et avec la même pression, on envoie ensuite le réactif HF pour obtenir UF_4 à 98 %, qualité requise pour l'étape (3), ou encore pour un autre traitement, la fluoration étant alors destinée à préparer UF_6 servant à enrichir en ^{235}U le combustible.

12- Comparer qualitativement les intérêts présentés par les deux procédés.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

Etude de la réaction de formation de UF4.

Dans la plupart des pays, le fluorure servant à préparer l'uranium métallique destiné aux piles est préparé actuellement à partir de l'oxyde UO_2 et de l'acide fluorhydrique.

13 La réaction de UO_2 avec HF dégage de l'eau et l'on pourrait craindre que l'accumulation de cette eau dans le réacteur ne déplace l'équilibre (1) vers UO_3 : montrer qu'il n'en est rien et que l'on peut considérer l'équilibre (2) comme indépendant du premier.

14- On admet dans la suite que les variations d'entropie standard et d'enthalpie standard liées à la réaction 2 sont constantes dans le domaine de température étudié.

Dans quel type de diagramme cette approximation est-elle utilisée ?

15- Définir et expliquer en 50 mots maximum ce que signifie la variance d'un système.

Calculer la variance du système à l'équilibre constitué des espèces chimiques intervenant dans l'équilibre 2, et interpréter le résultat.

16- Calculer, d'après les données thermodynamiques, les variations d'enthalpie standard $\Delta rH°_2$ et d'entropie standard $\Delta rS°_2$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

D'après les lois de Le Chatelier et sans calcul, indiquer si la réaction (2) est favorisée dans le sens souhaité par une élévation ou un abaissement de la température.

Donner la signification physique du signe de l'entropie standard $\Delta rS°_2$.

Données : entropie standard et enthalpie standard de formation des corps à 25°C.

Ce tableau contient plus de données que nécessaire, il appartient au candidat de choisir les données utiles.

	$UO_{3\,(s)}$	$H_{2\,(g)}$	$UO_{2\,(s)}$	$H_2O_{\,(g)}$	$HF_{\,(g)}$	$UF_{4(s)}$	$U_{\,(s)}$
$S°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	98,6	130,6	77,8	188,8	173,5	151,1	50,3
$\Delta H°_f$ ($kJ.mol^{-1}$)	-1264		-1130	-242	-269	-1854	

On rappelle que la constante des gaz parfaits a pour valeur approximative :

R = 8,3 J.K -1 .mol -1

17- DOMANGE ET WOHLHUTER ont étudié l'équilibre (2) entre 200 °C et 600 °C et tracé la courbe ln (K_2) en fonction de 1/T (K). Ils ont obtenu une droite dont la pente vaut 16670 K^{-1}.

Indiquer la relation entre ln (K_2) et 1/T en précisant quelles hypothèses sont faites.

En déduire la valeur de la variation d'enthalpie standard $\Delta rH°_2$.

Comparer cette valeur avec celle obtenue à partir des tables thermodynamiques.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.