Sels fondus (CCP 2003)

AVERTISSEMENT : *Aucune connaissance sur la chimie des sels fondus et celle des lanthanides n'est nécessaire pour traiter ce problème.*

Les techniques de séparation des radionucléides présents dans le combustible nucléaire usé privilégient les procédés hydrométallurgiques. Toutefois d'autres procédés sont en cours d'étude, notamment en milieux sels fondus à haute température. Ces milieux présentent de nombreux avantages : minimum d'opérations menées sur des solutions concentrées, recyclage des matériaux en vue d'une réutilisation dans le cycle du combustible nucléaire, bonne résistance des milieux fondus à l'irradiation permettant ainsi de traiter des matériaux peu refroidis, absence de modérateurs de neutrons…

Les sels fondus constituent des solvants particuliers, considérés comme des solvants ionisés, dans lesquels il est possible de dissoudre aisément des composés inorganiques et de travailler à des températures élevées. Il s'agit souvent de mélange de sels ioniques :

$$LiCl\text{-}KCl\,;\ NaCl\text{-}KCl\,;\ LiNO_3\text{-}KNO_3$$

Les activités des ions constituant le sel fondu (par exemple Li^+, K^+, Cl^- ***pour le mélange de sels LiCl-KCl) sont égales à 1. Pour les autres espèces dissoutes notées*** A_i***, les activités,*** a_{A_i}***, seront assimilées au rapport :***

$$a_{A_i} = \frac{m_{A_i}}{m^\circ}$$

avec m_{A_i} la ***molalité*** de l'espèce A_i dissoute et m° la ***molalité standard*** prise à $1\ mol \cdot kg^{-1}$

DONNEES

- ***Rayons ioniques en pm :***

Elément	K^+	Li^+	Cl^-
rayon	152	90	167

- ***Masse atomique :***

$$M_{Cl} = 35{,}5\ g \cdot mol^{-1}\ ;\ M_K = 39{,}1\ g \cdot mol^{-1}\ ;\ M_{Li} = 6{,}9\ g \cdot mol^{-1}$$

- ***Températures de fusion sous 1 bar :***

$$T^{fus}_{LiCl} = 883\ K\ ;\ T^{fus}_{KCl} = 1043\ K$$

- ***Constantes :***

$$\text{Faraday} : F = 96500\ C \cdot mol^{-1}\ ; R \approx 8{,}3\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}\ ;$$

© 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 15 pages.

I- Etude préliminaire : les sels fondus

1- Etude cristallographique des solides ioniques LiCl et KCl

a- A partir des données, quel type de réseau cristallin, à maille cubique, peut-on envisager pour LiCl ? Représenter la maille élémentaire de LiCl.

b- KCl a une structure cristalline identique à celle de LiCl : est-ce compatible avec les données ?

c- Est-il *a priori* possible d'avoir une miscibilité partielle à l'état solide de KCl dans LiCl ou l'inverse ?

2- Etude du mélange binaire liquide-solide LiCl-KCl

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à T = 625 K, sous la pression standard, pour une composition de 55% (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

a- Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique. Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?

b- Donner l'allure du diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes. Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme T = 625 K ?

c- Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement ?

d- Justifier l'existence d'une relation entre la température T et la fraction molaire de KCl dans le liquide, $x_L(T)$, lors de l'équilibre liquide-solide.

3- Nature des espèces solvatées dans le sel fondu LiCl-KCl

Un composé mis en solution dans un sel fondu s'insère dans la structure ionique de celui-ci. Tout soluté se trouve ainsi soumis, comme avec les solvants moléculaires, au phénomène de ***solvatation*** par les espèces constitutives du sel fondu servant de solvant. En plus des interactions de type électrostatique, il se développe fréquemment des phénomènes de complexation.

a- Sous quelle(s) forme(s) peut-on trouver l'espèce Zn^{2+} en solution dans le sel fondu LiCl-KCl ?

b- Quelle peut être la conséquence des différents états de solvatation de ce cation sur ses propriétés d'oxydoréduction ? Justifier simplement votre réponse.

Dans la suite du problème, on note M^{n+} ***la forme solvatée d'un cation métallique M dans le sel fondu LiCl-KCl indépendamment de sa solvatation réelle.***

II- Oxoacidité et oxobasicité

L'anion oxyde O^{2-}, présent dans de nombreux composés (oxydes métalliques, oxoanions, eau…) est extrêmement basique. Il existe ***à l'état « libre »*** en solution dans le sel fondu LiCl-KCl, la formation de Li_2O ou K_2O étant notamment négligeable. Par analogie avec les réactions acido-basiques de Brönsted, il a été développé une systématique des réactions mettant en jeu O^{2-}, réactions d'***oxoacidité***, entre un oxoacide et une oxobase selon :

$$\text{oxobase} \rightleftarrows \text{oxoacide} + O^{2-}$$

Les réactions d'oxoacidité peuvent influer sur d'autres systèmes réactionnels, notamment d'échange d'électrons, et forment la partie essentielle de la chimie dans les sels fondus.

© 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 15 pages.

1- Etude générale de l'oxobasicité

a- A quel type de basicité appartient O^{2-} ?

b- Avec quel composé peut-il réagir ?

2- Exemple de couples

a- Dans le cas du couple Mg^{2+} / MgO quelle est l'espèce pouvant être qualifiée d'oxobase et d'oxoacide ?

b- L'eau et l'alumine Al_2O_3 peuvent être considérées comme des amphotères d'oxoacidité. Sachant que dans le cas de l'eau, les différentes espèces sont H^+, H_2O et HO^- alors que dans celui de l'alumine, il s'agit des composés AlO_2^-, Al_2O_3 et AlO^+, écrire les différents équilibres d'oxoacidité montrant le caractère d'amphotère de ces deux espèces.

3- Mesure du niveau d'oxoacidité d'un sel fondu

Afin de caractériser le niveau d'oxoacidité d'un sel fondu, on définit pO^{2-} :

$$pO^{2-} = -log_{10}\left(m_{O^{2-}}\right) \quad \text{avec } m_{O^{2-}} \text{ molalité des ions } O^{2-} \text{ (en mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

pO^{2-} peut être mesurée à partir d'électrodes appropriées telle que Pt / NiO (s) / Ni (s).

a- Donner l'équation de l'équilibre électrochimique entre NiO (s) et Ni (s) dans le sel fondu.

b- La chaîne électrochimique, Pt / NiO (s) / Ni (s), constitue-t-elle une électrode indicatrice en ion O^{2-} ?

4- Dosage d'oxoacidité

On dose à 743 K, dans le sel fondu LiCl-KCl, une solution de Al^{3+} par du carbonate de sodium Na_2CO_3 dissocié totalement en ions Na^+ et CO_3^{2-} dans le milieu. On précise que CO_3^{2-} est une monooxobase forte. Dans les conditions du dosage, on admet que les seules formes de l'aluminium à considérer sont : Al^{3+}, AlO^+ et $Al_2O_3(s)$. On notera K_d et K_s les constantes d'équilibre des réactions suivantes dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K :

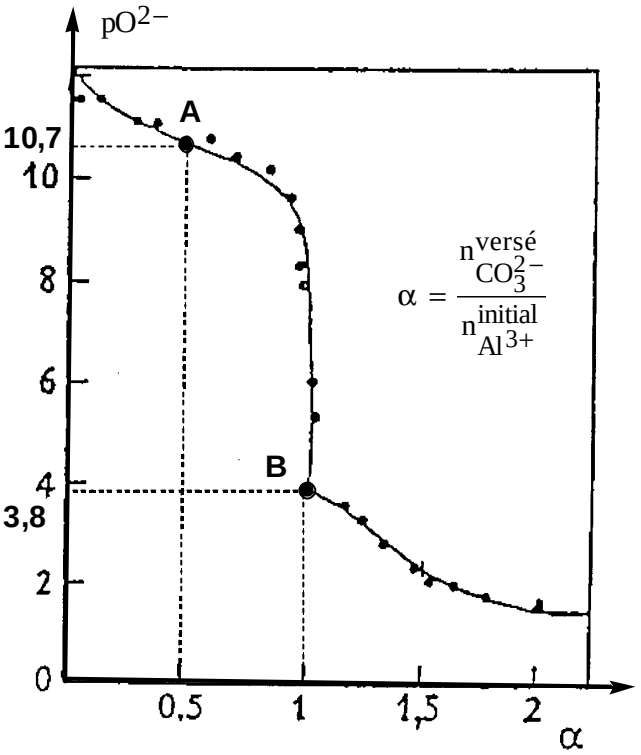
$$AlO^+ \underset{}{\overset{K_d}{\rightleftarrows}} Al^{3+} + O^{2-} \qquad (1)$$

$$Al_2O_3(s) \overset{K_s}{\rightleftarrows} 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-} \qquad (2)$$

© 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 15 pages.



Courbe de dosage de Al^{3+} par le carbonate de sodium dans le sel fondu LiCl-KCl

a- Que signifie dans le cas des ions carbonate le terme de monooxobase forte ?

b- Expliquer qualitativement le sens de variation de pO^{2-} au cours du dosage.

c- Un exemple de courbe de dosage de Al^{3+} est donné ci-dessus. On y représente $pO^{2-} = f(\alpha)$, α étant le rapport du nombre de moles de carbonate de sodium versé sur le nombre de moles d'ions Al^{3+} à doser. Ecrire l'équation bilan ayant lieu en début de dosage pour $\alpha < 1$. Que se passe-t-il au point B ?

d- Donner les expressions de pO^{2-} en fonction de K_d, K_s et $m^{initial}_{Al^{3+}}$ aux points caractéristiques **A** et **B** de la courbe de dosage, avec $m^{initial}_{Al^{3+}}$, molalité initiale de Al^{3+}.

e- En déduire alors les valeurs numériques de K_d et K_s, sachant que $m^{initial}_{Al^{3+}} = 0{,}073 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

III- Etude du comportement de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl à 743 K

1- Diagramme de répartition de l'américium

 © 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 15 pages.

Le diagramme de répartition de l'américium (III) dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K est schématiquement représenté ci-après. Il présente 4 domaines principaux correspondant aux espèces Am^{3+}, AmO^{+} $AmOCl\,(s)$ et $Am_2O_3\,(s)$:

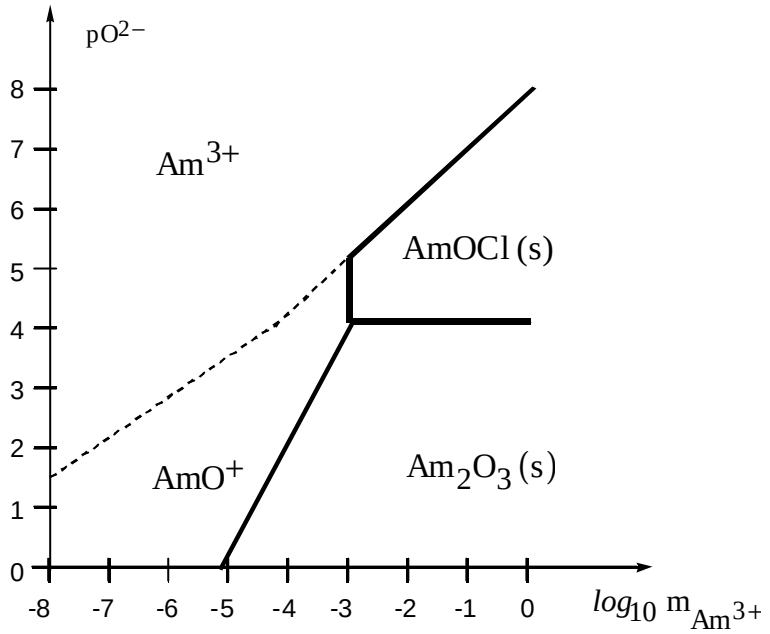


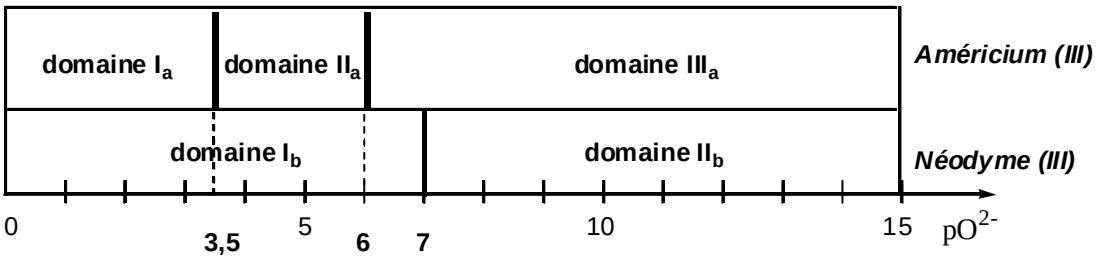
Diagramme de répartition de Am(III) dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K

a- A partir de quelle valeur de pO^{2-} est-il possible de récupérer l'américium sous forme solide pour une molalité en américium (III) de 10^{-4} mol · kg^{-1} ?

b- Sous quelle forme est-il récupérable ?

2- Séparation de l'américium

On souhaite séparer l'américium (III), qui contribue de façon prépondérante à la radiotoxicité à long terme des déchets nucléaires, des autres éléments présents dans le milieu, notamment du néodyme (III) dans le sel fondu LiCl-KCl. Ce dernier existe uniquement sous les formes Nd^{3+} et $NdOCl\,(s)$.



Influence de l'oxoacidité sur la précipitation des chlorures d'américium et de néodyme dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K

 © 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 15 pages.

a- Compléter le diagramme ci-dessous représentant les domaines de prédominance des différentes espèces en américium (III) et néodyme (III) pour $m_{Am^{3+}} = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol · kg^{-1} et $m_{Nd^{3+}} = 0{,}09$ mol · kg^{-1}.

b- Pour quelles valeurs de pO^{2-} est-il possible de séparer l'américium et le néodyme ? Préciser alors la méthode de séparation.

3- Etude du diagramme potentiel-oxoacidité de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl

Le diagramme est tracé pour des molalités $m_{Am^{3+}} = m_{Am^{2+}} = 10^{-2}$ mol · kg^{-1}.

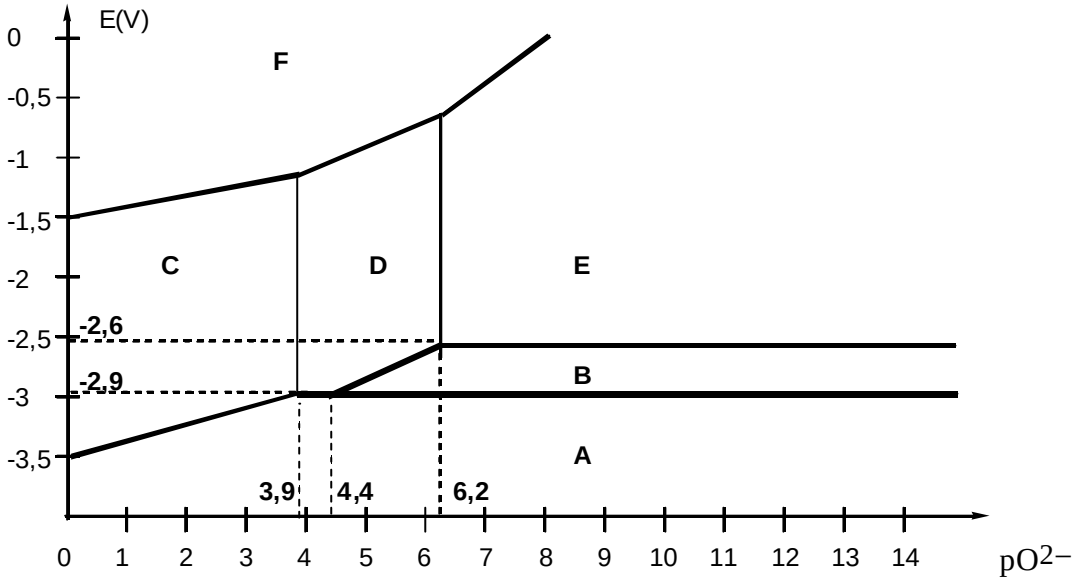


Diagramme potentiel-oxoacidité de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl à 743 K

a- Attribuer, qualitativement, à chacune des espèces de l'américium, $AmO_2(s)$, Am (III), Am^{2+} et $Am(s)$ un domaine de prépondérance.

b- Déterminer théoriquement la valeur de la pente de la frontière entre AmOCl (s) et Am^{2+}.

c- Que dire de la stabilité de Am^{2+} ? Quelles sont les réactions possibles en fonction de pO^{2-} ?

d- Lors de la récupération, à partir de solution d'américium (III), du métal sur cathode solide inerte, l'américium électrodéposé pourrait être consommé. Quelles sont les réactions possibles de consommation de l'américium en fonction de pO^{2-} ? Conclure.

4- Stabilité des complexes fluorés d'américium

Afin d'éviter ces dernières réactions, on ajoute au sel fondu des ions fluorure F^-. On admet que seul l'américium (III) forme divers complexes fluorés d'indice de coordination *i*.

© 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 15 pages.