

**A - Cristallographie**

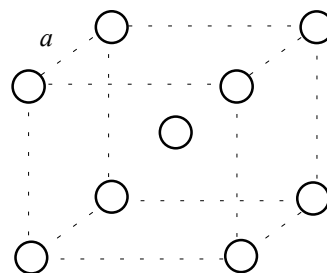
1./ Maille structure cubique centré donnée ci-contre.

Si les atomes sont en contact, la diagonale du cube vaut 4 rayons.

Soit  $R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  : en prenant  $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4} \Rightarrow R \approx \frac{3a}{7} = 150 \text{ pm}$

2./ 8 sommets  $\times \frac{1}{8} + 1 \text{ centre} \times 1 = 2 \text{ atomes par maille}$ .

L'atome au centre 8 proches voisins, la coordinnence est de 8.



La compacité vaut  $C = \frac{2 \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8}$  soit en prenant  $\pi \approx \frac{22}{7} \Rightarrow C \approx \frac{11}{16} \approx 69 \%$

3./ Masse volumique  $= \frac{20,238}{350^3 \cdot 10^{-36}} \approx \frac{2,410^3}{0,35^3 \cdot 3} \approx \frac{0,810^3}{0,35^3} \approx \frac{6,410^3}{0,7^3} \approx \frac{128 \cdot 10^3}{7} \approx 18,3 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

4./ On trouve l'uranium au degré d'oxydation +VI car les électrons  $5f^3$  et  $6d^1$  participent aux liaisons ainsi que les  $4s^2$ .

Soufre : il a 6 électrons de valence donc entre 10 et 16  $\Rightarrow Z=16 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Chrome ( $Z=24$ ) : (Ar)  $3d^5 4s^1$  là encore possibilité de valence 6.

Le rayon atomique de U est plus gros que celui de Cr ou Mo car le Z est plus grand.

**B - L'uranium en solution aqueuse.**

5./

espèce	$U_s$	$U^{3+}_{aq}$	$U^{4+}_{aq}$	$UO_2^+_{aq}$	$UO_2^{2+}_{aq}$
n	0	+III	+IV	+V	+VI

6./ Avec la relation de Latimer

couple  $U(s) / U^{4+}_{(aq)}$  :  $4E_4^0 = 3 \times (-1,8) + 1 \times (-0,63) \Rightarrow E_4^0 = -1,5 \text{ V}$

couple  $U(s) / UO_2^+_{(aq)}$  :  $5E_5^0 = 4 \times (E_4^0) + 1 \times (0,60) \Rightarrow E_5^0 = -1,1 \text{ V}$

couple  $U(s) / UO_2^{2+}_{(aq)}$  :  $6E_6^0 = 5 \times (E_5^0) + 1 \times (0,05) \Rightarrow E_6^0 = -0,9 \text{ V}$

7./ Diagramme de FROST

8./ Le segment reliant les points n = 4 et 6 a pour

pende :  $\frac{6E_6^0 - 4E_4^0}{6 - 4}$ , or la relation de Latimer  $\Rightarrow$

$6E_6^0 = 4 \times (E_4^0) + 2 \times E^0(U^{4+}/UO_2^{2+})$

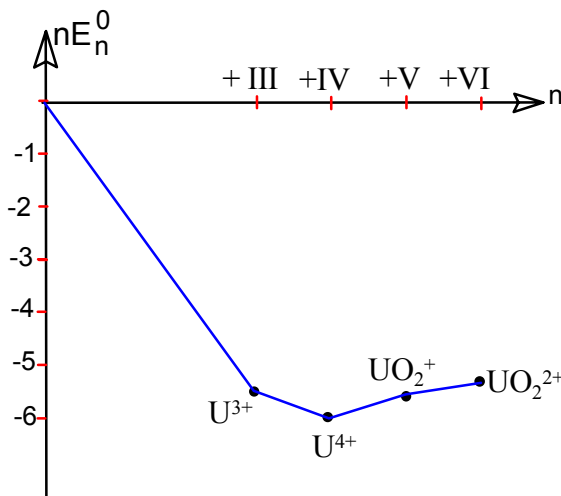
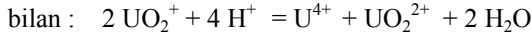
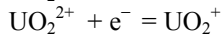
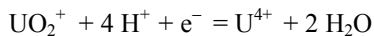
Ce qui démontre la propriété.

9./ En généralisant cette dernière propriété, le graphe montre

que :  $E^0(U^{4+}/UO_2^{2+}) > E^0(UO_2^+/UO_2^{2+})$

Donc que  $UO_2^+$  peut réagir ...

10./ ... selon les  $\frac{1}{2}$  réactions



Constante de dismutation:  $K = \frac{[U^{4+}][UO_2^{2+}]}{[H^+]^4[UO_2^+]^2}$ , en écrivant:  $0,6 + 0,06 \text{ Log} \frac{[H^+]^4[UO_2^+]}{[U^{4+}]} = 0,05 + 0,06 \text{ Log} \frac{[UO_2^{2+}]}{[UO_2^+]}$

Soit  $\frac{55}{6} = \text{Log} \frac{[U^{4+}][UO_2^{2+}]}{[H^+]^4[UO_2^+]^2}$  on trouve que  $K \approx 10^{9} \gg 1$  la réaction est quantitative.

11./ L'oxydant fort va porter l'uranium aux degrés d'oxydation élevés:  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2^+$ . Ensuite le milieu acide favorisera la dismutation de  $UO_2^+$  en  $U^{4+}$  et  $UO_2^{2+}$ . Puis  $U^{4+}$  s'oxyde et in fine on obtient l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$ .

**C - Métallurgie**

12./ Le premier procédé apparaît plus simple (deux étapes bien identifiées) donc plus facile à contrôler.

Le second procédé est plus économique : un seul four, basse température, mais les gaz devront être séparés pour être recyclés.

13./ Je ne vois pas comment justifier, sauf à dire que l'équilibre (-1) a une affinité standard négative :  $-108000 - 37,4T$ . donc  $H_2O$  ne réagit certainement pas avec  $UO_2$  (mais les données nécessaires sont fournies en aval de cette question).

14./ Il s'agit des diagrammes d'Ellingham.

15./ La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaire pour caractériser l'état d'équilibre du système. A priori elle est donnée par la règle de Gibbs :  $v = c + 2 - \phi$

Si d'autres conditions sont imposées, elles diminuent d'autant la variance effective.

Pour l'équilibre 2 on trouve :  $\text{UO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{UF}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- $c$  = nombre de constituants indépendants (nombre total moins nombre de relations) :  $c = 4 - 1$
- 2 représente les variables température et pression
- $\varphi$  le nombre de phases :  $\varphi = 3$  (une phase gaz et deux phases solides)

Soit une variance  $v = 2$ . Si on admet que la phase gaz satisfait l'équation des gaz parfaits, alors  $v = 1$ .

Ce qui veut dire l'on peut réaliser l'équilibre en se fixant une variable intensive, la pression totale par exemple.

16./ variation d'enthalpie standard de (2) :  $\Delta_r H_2^0 = -1854 - 2 \times 242 + 1130 + 4 \times 269 = -132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

variation d'entropie standard de (2) :  $\Delta_r S_2^0 = 151,1 + 2 \times 188,8 - 98,6 - 4 \times 73,5 = -263,9 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La réaction (2) est exothermique  $\Delta_r H_2^0 < 0$ . D'après le principe de Le Chatelier un abaissement de la température favorise la réaction souhaitée et inversement.

La réaction (2) produit de l'ordre microscopique  $\Delta_r S_2^0 < 0$  (il y a disparition de 2 moles de gaz).

17./ Loi de Van't Hoff :  $\frac{d(\text{Ln } K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ , si  $\Delta_r H^0$  est constant  $\Rightarrow \text{Ln } K = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + C^{\text{te}}$

Ici  $\text{Ln } K_2 = \frac{16670}{T} + C^{\text{te}}$  en SI (signe de la pente présumé), donc  $\Delta_r H_2^0 = -138,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$  correct

18./ Enthalpie libre standard  $\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0 = -132 \cdot 10^3 + 263,9 \cdot T$  en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  si  $T$  en Kelvin.

La température d'inversion vaut  $T_i$  telle que :  $\Delta_r G_2^0 = RT \text{Ln } K_2 = 0 \Rightarrow T_i = \frac{132 \cdot 10^3}{263,9} \approx 500 \text{ K}$

Pour  $t = 500 \text{ }^\circ\text{C} = 773 \text{ K}$  on trouve  $\Delta_r G_2^0 \approx 72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la réaction aura (sans doute) une affinité initiale négative.

19.a/ Il y a diminution du nombre de moles de gaz, donc la réaction (2) est favorisée par une élévation de  $P$  totale. Une augmentation de la pression partielle initiale de HF, revient à déplacer l'équilibre par augmentation d'un réactif gazeux (HF). Si le volume est constant on peut prévoir que l'équilibre (2) progresse.

19b./

	$\text{UO}_2(\text{s})$	$\text{HF}(\text{g})$	$\text{UF}_4(\text{s})$	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	GAZ
$t = 0$	$n_0$	$n_1$	0	0	$n_1$
$t$	$n_0 - n_1 \alpha/4$	$n_1(1 - \alpha)$	$n_1 \alpha/4$	$2n_1 \alpha/4$	$n_1(1 - \alpha/2)$

$n_1$  est défini par :  $P_i V = n_i RT$   
 $\alpha$  et  $P$  liés par :  $PV = n_1(1 - \alpha/2)RT$   
 Donc :  $P = (1 - \alpha/2) P_i$

De même on a :  $P_{\text{HF}} = \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha/2} P = (1 - \alpha) P_i$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha/2}{1 - \alpha/2} P = \alpha/2 P_i$

19c./ La loi d'action de masse donne en prenant la pression  $P_i$  en bar :  $K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HF}}^4} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^4 P_i^2}$

Soit en prenant la racine carrée de chaque membre :  $\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} = 2\sqrt{K_2} P_i$

$\alpha$  est solution de :  $\alpha^2 - 2\alpha(1 + \frac{1}{4\sqrt{K_2} P_i}) + 1 = 0 \Rightarrow \alpha = (1 + \frac{1}{4\sqrt{K_2} P_i}) - \sqrt{(1 + \frac{1}{4\sqrt{K_2} P_i})^2 - 1}$ , ( $\alpha$  est  $< 1$ )

19d./ En augmentant  $P_i$  on diminue  $X = \frac{1}{4\sqrt{K_2} P_i}$ , donc d'après le graphe fourni,  $\alpha = f(X)$  augmente; (2) progresse.

L'analyse quantitative confirme la prévision qualitative.

20a./ La question 19d./  $\Rightarrow$  consommation de  $n_1 \alpha/4 = 35 \text{ mol}$  de  $\text{UO}_2$ . Or impossible  $\Rightarrow$  disparition totale de  $\text{UO}_2$   
 Il reste  $200 - 4 \times 30 = 80 \text{ mol}$  de HF et il se forme  $30 \text{ mol}$  de  $\text{UF}_4$  et  $60 \text{ mol}$  d'eau.

Les pressions valent :  $P = \frac{80 + 60}{200} \frac{RT}{V} = 0,7 P_i = 0,7 \text{ bar}$   $P_{\text{HF}} = \frac{80}{80 + 60} P = 0,4 \text{ bar}$  ;  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{60}{80 + 60} P = 0,3 \text{ bar}$ .

La variance vaut  $v = c + 2 - \varphi = 3 + 2 - 2 = 3$

20b./ Un refroidissement a tendance à former  $\text{UF}_4$ , il n'y aura pas de reprise de l'équilibre; les quantités de matière sont stables. La pression totale diminue ( $V$  et  $n$  constants) donc aussi les pressions partielles.

20c./ Les conditions industrielles doivent respecter des normes de sécurité: température pas trop grande pour HF, de pression pour l'installation (légère dépression) et de quantité manipulée pour l'uranyle.