

A - Cristallographie

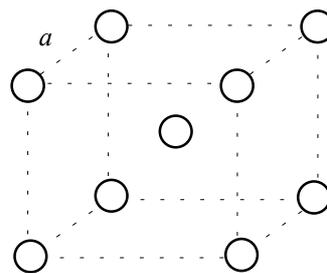
1./ Maille structure cubique centré donnée ci-contre.

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 coordination 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

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

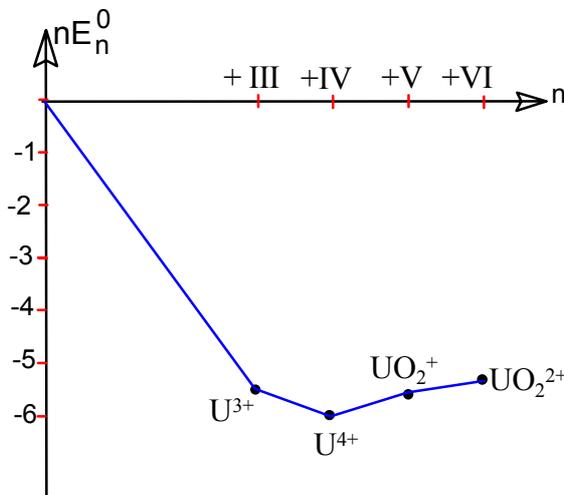
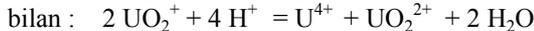
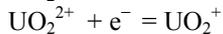
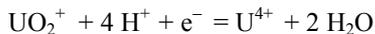
Ce qui démontre la propriété.

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
- φ 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 : $P_i V = n_i RT$
 α 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 : $\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} = 2\sqrt{K_2} P_i$

α est solution de : $\alpha^2 - 2\alpha(1 + \frac{1}{4\sqrt{K_2} P_i}) + 1 = 0 \Rightarrow \alpha = (1 + \frac{1}{4\sqrt{K_2} P_i}) - \sqrt{(1 + \frac{1}{4\sqrt{K_2} P_i})^2 - 1}$, (α 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 UO_2 . Or impossible \Rightarrow disparition totale de UO_2
 Il reste $200 - 4 \times 30 = 80 \text{ mol}$ de HF et il se forme 30 mol de UF_4 et 60 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 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.