

DM SCIENCES PHYSIQUES N°10
Partie chimie

Afin de vous entraîner pour les concours, Il est fortement recommandé de faire les applications numériques manuellement .

Les données utiles à la résolution du problème et les approximations de calcul sont fournies à la fin de l'énoncé .

L'uranium est un élément chimique découvert en 1789 à partir de roches provenant d'un gisement en République Tchèque. Nommé en l'honneur de la planète Uranus, il fut isolé pour la première fois en 1841 par le chimiste Eugène-Melchior Péligot. L'uranium naturel est composé de trois principaux isotopes : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U . Avec l'essor du nucléaire dans la production d'électricité, l'industrie de l'extraction de l'uranium et du traitement du minerai d'uranium a connu un développement exceptionnel. Cette activité, qui était pratiquement inexistante jusqu'au début des années 1940 (l'uranium n'était alors qu'un sous-produit des industries du vanadium et du radium), est devenue une grande industrie hydrométallurgique : aucune branche du traitement des minerais n'a connu un développement aussi rapide jusqu'à nos jours. Nous allons aborder une partie des différentes étapes de l'industrie de l'uranium permettant d'obtenir du combustible nucléaire, utilisé dans les centrales, à partir du minerai d'uranium (Figure 1).

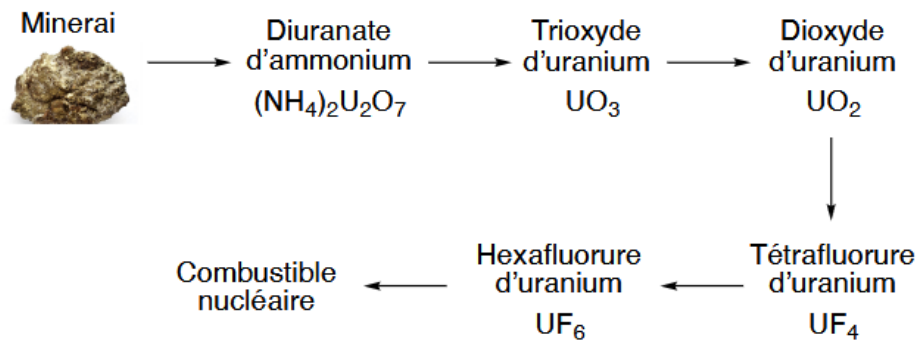


Figure 1. Production du combustible nucléaire d'uranium.

Obtention du trioxyde d'uranium

Le minerai uranifère est dissous dans de l'acide nitrique, et une oxydation en ion U(VI) est réalisée, permettant l'obtention des ions uranyle UO_2^{2+} . Il est intéressant à ce stade de titrer les ions uranyle obtenus afin de contrôler la quantité d'uranium extraite du minerai (Document 1).

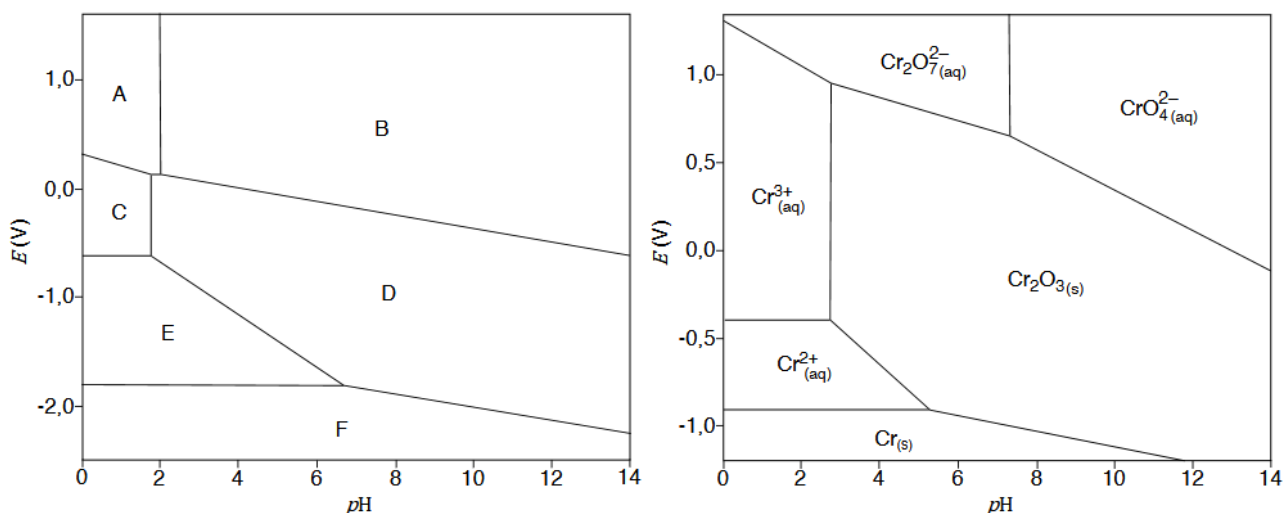
Document 1. Titration des ions uranyles UO_2^{2+} .

Étape 1. À une solution contenant de 1 à 25 mg de sel d'uranyle dans 20 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sont ajoutées quelques gouttes d'une solution de phénosafranine à 0,025 % (indicateur d'oxydoréduction dont la forme réduite est incolore et la forme oxydée rouge). Une solution de Cr(II) (préparée juste avant l'emploi par réduction d'une solution de chlorure de chrome(III) à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par de l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est ajoutée goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur du rouge à l'incolore, puis un léger excès est ajouté.

Étape 2. Pendant quelques instants, de l'air est mis à barboter jusqu'au nouveau virage au rouge de l'indicateur.

Étape 3. Enfin un dosage par une solution de permanganate de potassium est réalisé.

Afin de pouvoir étudier le principe de ce dosage, il est tout d'abord nécessaire d'analyser les diagrammes E-pH de l'uranium et du chrome (Figure 2).



Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à 1 mol·L⁻¹ et en se limitant aux espèces suivantes pour l'uranium : U_(s), U_(aq)³⁺, U_(aq)⁴⁺, UO₂²⁺_(aq), U(OH)₃(s), U(OH)₄(s), UO₂(OH)₂(s).

Figure 2. Diagrammes E-pH de l'uranium (gauche) et du chrome (droite).

- Q1- Pour le diagramme E-pH de l'uranium, attribuer les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à F, Figure 2) parmi les différentes espèces considérées. Justifier.
- Q2- À l'aide de la formule de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.
- Q3- Déterminer les pH des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.
- Q4- À la lecture des deux diagrammes E-pH (Figure 2), quelles sont les espèces chimiques obtenues à partir des ions uranyle et des ions chrome(II) lors de l'étape 1 du protocole de dosage ? (Document 1 ; aucune équation de réaction n'est demandée en guise de justification) .

Il faut ensuite éliminer les ions chrome(II) versés en excès, ce qui est fait lors de l'étape 2 grâce au dioxygène de l'air (Document 1).

- Q5- Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (aucune équation de réaction n'est demandée) ?
- Q6- Écrire la réaction de titrage qui a lieu lors de l'étape 3 (Document 1), en considérant que les ions chrome ne sont pas impliqués.
- Q7- Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° de cette réaction à 25 °C . Votre démonstration s'appuiera sur une méthode thermodynamique .

Une fois le dosage réalisé, des étapes de purification peuvent avoir lieu : une extraction avec un solvant ou une résine échangeuse d'ions, concentration puis précipitation du diuranate d'ammonium (NH₄)₂U₂O₇ par addition d'ammoniac NH₃. La calcination du diuranate d'ammonium produit le trioxyde d'uranium.

Q8- Proposer une équation de réaction modélisant la calcination du diuranate d'ammonium, sachant que de l'ammoniac est également formé.

Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium

Le dioxyde d'uranium est le plus souvent obtenu par réduction du trioxyde d'uranium via l'action d'un gaz réducteur comme le dihydrogène ou l'ammoniac ou via l'action d'un solide réducteur comme le carbone.

Réduction du trioxyde d'uranium par l'ammoniac

Le trioxyde d'uranium est réduit en dioxyde d'uranium par l'ammoniac selon la réaction : $3\text{UO}_3(s) + 2\text{NH}_3(g) = 3\text{UO}_2(s) + \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$ (R1)

Q9- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K pour cette réaction de réduction. A l'aide d'un raisonnement permettant d'établir le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique K_1° de la réaction avec la température, indiquer si la formation de UO_2 est favorisée à haute ou basse température.

Q10- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ à 298 K.

Q11- En supposant que $\Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta_r S_1^\circ$ sont indépendants de la température, déterminer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

Q12- Calculer la constante d'équilibre K_1° à 900 K. Conclure.

Réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide

Dans le cas de la réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide, la réaction se produit grâce à la mise en contact des poudres des solides des deux phases. Le déroulement de la réaction va alors dépendre fortement de la qualité du mélange. Afin de mieux comprendre et contrôler les phénomènes mis en jeu au cours de la carboréduction, des études ont été réalisées sur l'effet d'un broyage du mélange des deux poudres par une analyse thermogravimétrique (Figure 3), technique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (pour une température variant de la température ambiante à 900 °C dans notre cas).

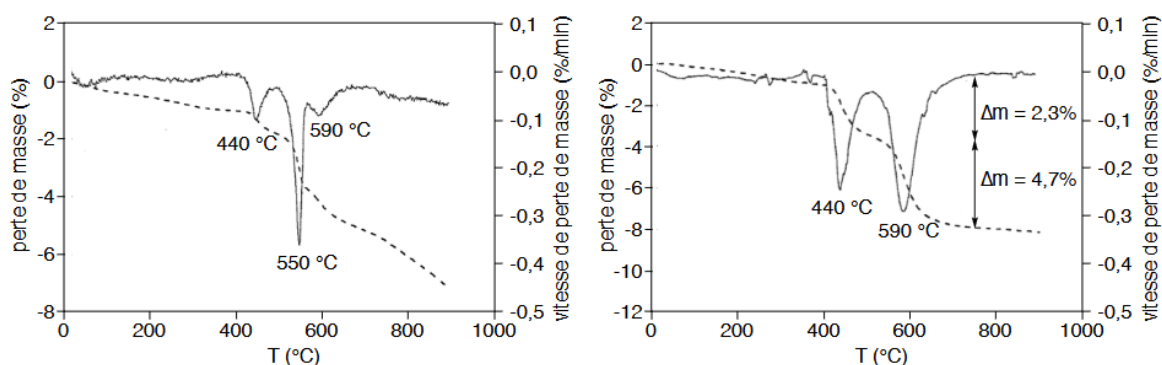
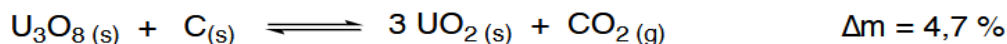
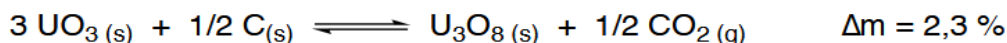


Figure 3. Courbes de perte de masse (pointillés) et vitesse de perte de masse (trait plein) pour le mélange non broyé (gauche) et broyé (droite).²

D'après les calculs de perte de masse théorique et compte tenu de la stœchiométrie UO_3/C du mélange, les pics de perte de masse situés à 440 °C et 590 °C sont attribués aux deux transformations suivantes (les pertes de masses étant données pour le mélange broyé) :



Q13- A l'aide de la Figure 3, expliquer si le broyage du mélange solide favorise la formation du dioxyde d'uranium et proposer une interprétation possible.

Obtention du tétrafluorure d'uranium

Le dioxyde d'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium au cours d'une hydrofluoration par voie sèche selon la réaction 2 : $\text{UO}_2(s) + 4\text{HF}(g) = \text{UF}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$ (R2)

Cet équilibre a été étudié sous une pression de 1 bar en faisant passer du fluorure d'hydrogène gazeux sur

du dioxyde d'uranium solide. Le rapport des pressions partielles à l'équilibre $x = \frac{P_{HF}}{P_{H_2O}}$ est égal à 10^{-2} dans le gaz sortant à 200 °C.

Q14- En déduire la constante d'équilibre thermodynamique K_2° de la réaction à cette température.

Annexes :

Annexe 1 : Constantes usuelles et approximations de calculs.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On considérera : $\ln(10) \approx 2,3$, $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$ à 25°C

Annexe 2 : Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C.

$\text{MnO}^+/\text{Mn}^{2+}$: $E^\circ = 1,5 \text{ V}$;

U^{3+}/U : $E^\circ = -1,8 \text{ V}$;

$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$: $E^\circ = -0,6 \text{ V}$;

$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$: $E^\circ = 0,3 \text{ V}$.

Annexe 3 : Produits de solubilité à 25°C.

$\text{U}(\text{OH})_3$: $\text{pK}_s = 19$;

$\text{U}(\text{OH})_4$: $\text{pK}_s = 49$;

$\text{UO}_2(\text{OH})_2$: $\text{pK}_s = 24$.

Annexe 6. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

Espèce	$N_2(g)$	NH_3	$HF(g)$	$H_2O(g)$	$UO_2(s)$	$UO_3(s)$	$UF_4(s)$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	0	-47	-270	-240	-1100	-1200	-1900
$S^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	190	190	170	190	80	100	150