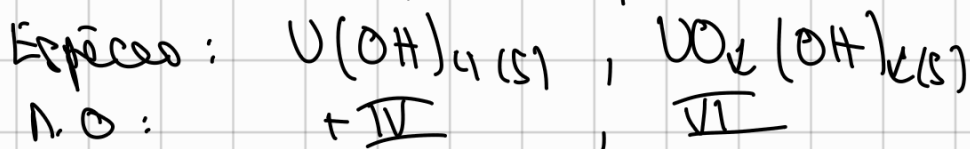
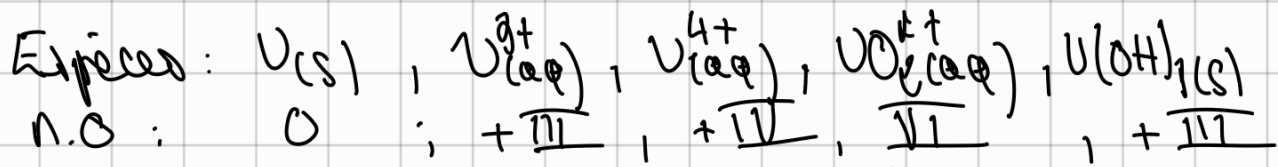


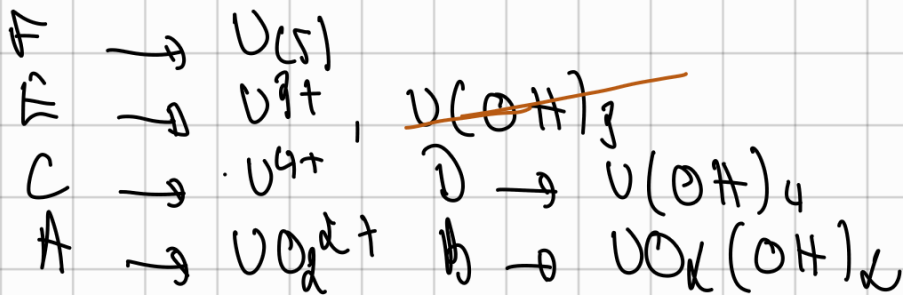
Mines M.D 2024 : industrie de l'extraction de l'uranium :

Q1 - Nombres d'oxydation des différentes espèces présentes :



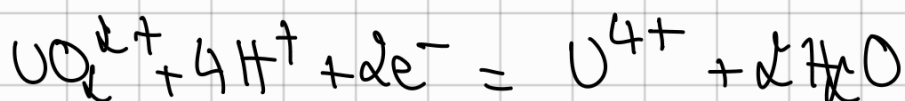
Lorsque tous les n.o sont présents, lorsque E augmente le n.o augmente.
les hydroxydes prédominent en milieu basique et les ions métalliques en milieu acide.

D'où :



Une des espèces au n.o $+\underline{III}$ ne figure pas sur le diagramme, c'est $U(OH)_3$ qui se dissout probablement en $U(s)$ et $U(OH)_4$.

Q2 - Frontière : $UO_2^{2+}(aq) / U^{4+}$



$$E(UO_2^{2+}/U^{4+}) = E^0(UO_2^{2+}/U^{4+}) + 0,03 \log \left(\frac{[UO_2^{2+}][H^+]^4}{[U^{4+}]c^{04}} \right)$$

$$\underline{E(UO_2^{2+}/U^{4+}) = A - 0,12 \text{ pH}}$$

$$\underline{\text{Pente} : -0,12 \text{ V / pH}}$$

Q3 - Frontière verticale : $UO_2^{2+} / UO_2(OH)_2(s)$

La frontière correspond au pH de début de précipitation de l'hydroxyde.



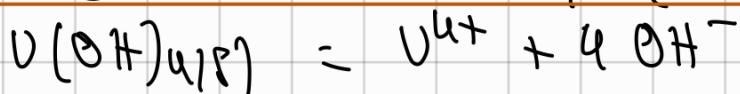
$$K_s(UO_2(OH)_2) = \frac{[UO_2^{2+}][OH^-]^2}{c^{03}}$$

Au début de précipitation $[UO_2^{2+}] = 1 \text{ mol.l}^{-1} = c^0$
d'où $[OH^-]^2 = K_s(UO_2(OH)_2)$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_s(UO_2(OH)_2)$$

$$\underline{\text{pH}_{\text{H}_2} = 14 - 0,5 \times 24 = 2}$$

Frontière verticale $U^{4+} / U(OH)_4$:



$$K_s(U(OH)_4) = \frac{[U^{4+}][OH^-]^4}{c^{05}}$$

Au la frontière $[U^{4+}] = c^0$

$$\underline{\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{p}K_e - \text{pOH} = \text{p}K_e - \frac{1}{4} \text{p}K_s(U(OH)_4)}$$

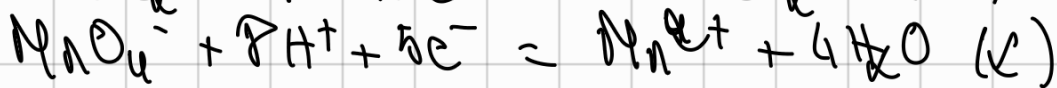
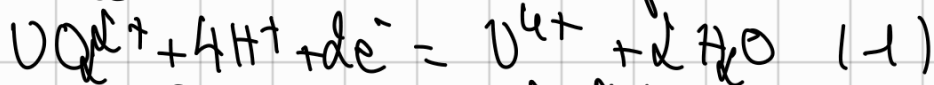
$$\underline{\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 14 - \frac{49}{4} = 14 - 12,25 = 1,75}$$

Q4 - On travaille en milieu acide -
la droite frontière du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$
étant située sous celle du couple $\text{VO}_2^+/\text{V}^{4+}$
les ions Ce^{3+} vont réduire les ions VO_2^+
en V^{4+} , les ions Ce^{3+} seront oxydés en Ce^{4+} .

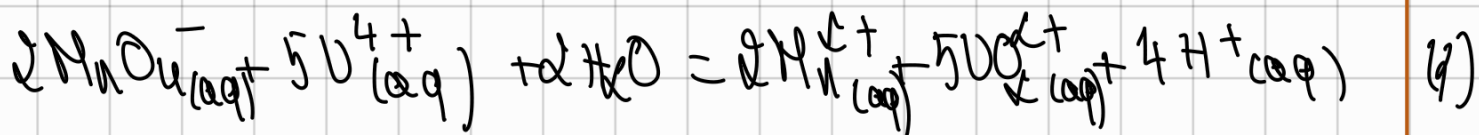
Q5 - la droite frontière relative au
couple $\text{Ce}/\text{H}_2\text{O}$ étant située au dessus de
celle relative aux ions $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, les ions
 Ce^{3+} n'ayant pas réagi dans l'étape 1, sont
oxydés par Ce en ions Ce^{3+} puis en ions Ce^{4+} .
 Ce est réduit à l'état d'ion.

Q6 - le permanganate étant un oxydant, il
va oxyder les réducteurs présents en solution
c'est à dire les ions V^{4+} .

D'où les deux demi-équations mises en jeu :



$2 \times (2) - 5(1) = (3)$ eq. bilan



Q7 - Comme $(3) = 2 \times (2) - 5(1)$

$$\Delta_r G^0 = 2 \Delta_r G_2^0 - 5 \Delta_r G_1^0$$

d'où

$$-RT \ln K^0 = -10 F E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 10 F E^0(\text{VO}_2^+/\text{V}^{4+})$$

à 25°C

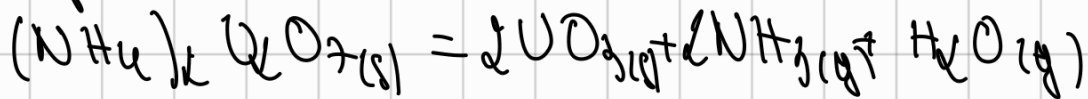
$$\frac{0,06}{10} \log(K^0) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{VO}_2^+/\text{V}^{4+})$$

$$K^0 = 10^{\left(\frac{E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{VO}_2^+ / \text{V}^{4+})}{0,006} \right)}$$

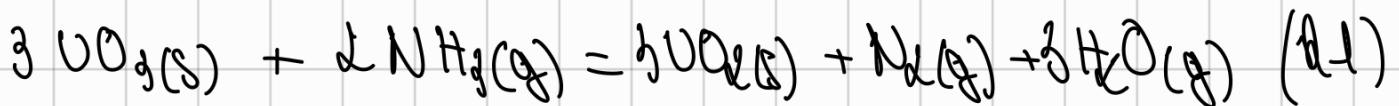
$$K^0 = 10^{\frac{1,5 - 0,31}{0,006} \cdot 10^3} = 10^{200} \gg 1$$

la réaction est quantitative

qp - la calcination consiste à chauffer le composé :



Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium :



$$\text{qp} - \Delta_r H_1^0 = 3 \Delta_f H^0(\text{VO}) + \Delta_f H^0(\text{N}_2) + 3 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - 3 \Delta_f H^0(\text{VO}_2) - 2 \Delta_f H^0(\text{NH}_3)$$

d'après la loi de Hess

$$\Delta_r H_1^0 = -26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'après la relation de Van't Hoff,

$$\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} < 0$$

Si T augmente, K^0 diminue.
La formation de VO_2 est donc favorisée à basse température.

$$\text{q10} - \Delta_r S_1^0 = 3S^0(\text{VO}) + S^0(\text{N}_2) + 3S^0(\text{H}_2\text{O}) - 3S^0(\text{VO}_2) - 2S^0(\text{NH}_3)$$

$$\Delta_r S_1^0 = 220 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Q11- $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -220 \cdot 10^3 - 220 T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q12- $K_1^0(T_1 = 800 \text{ K}) = e^{-\frac{\Delta_r G_1^0(T_1)}{RT_1}}$

$$K_1^0(T_1 = 800 \text{ K}) = e^{-\frac{220 \cdot 10^3 + 220 \times 800}{8 \times 800}}$$

$$K_1^0(T_1 = 800 \text{ K}) = e^{-\frac{2200}{8 \times 8} + \frac{220}{8}} = e^{-\frac{400}{8} + 40} = e^{-\frac{760}{8}}$$

$$\frac{\ln(K_1^0)}{\ln 10} = \log(K_1^0) = \frac{760}{8 \times 2,3} = \frac{760}{18,4} \approx 37$$

$K_1^0 = 10^{37} \gg 1$ réaction très favorisée à cette température

Réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide:

Q13- la perte de masse est due au dégagement de $\text{CO}_2(\text{g})$.

1er pic $\rightarrow$ transformation de UO_3 en U_2O_5

2e pic $\rightarrow$ transformation de U_2O_5 en UO_2

la perte de masse étant plus importante lorsque le mélange est broyé, on peut en conclure qu'il y a plus de $\text{CO}_2(\text{g})$ formé et donc plus de CO_2 par rapport au cas où le mélange est non broyé.

Le broyage augmente la surface de contact entre les réactifs et favorise donc la cinétique - On voit d'ailleurs que la vitesse de perte de masse est également plus importante pour le mélange broyé ce qui confirme le rôle du broyage sur la cinétique de réduction de VO_2 par le carbone.

$$\text{Q14. } K_c^0 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^K \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{F}}^4}$$

$$p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2\text{F}} = (1+x) p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p}{1+x} \quad p_{\text{H}_2\text{F}} = \frac{x}{1+x} p$$

D'où $K_c^0 = \frac{(1+x)^K}{x^4} \frac{p_{\text{O}_2}}{p} = \frac{(1+x)^K}{x^4}$

$$K_c^0 = \frac{(1+10^{-2})^K}{10^{-8}} \approx 10^8$$