

Devoir en Temps Limité n°3 de Physique-Chimie

Le samedi 19 octobre 2024

Thèmes : Thermodynamique ; Diffusion thermique ; Chimie générale

Niveau : Centrale/Mines-Ponts

Consignes

Ce devoir est constitué de **trois exercices** indépendants, et contient **13 pages** dont une annexe à **rendre avec la copie** (page 13).

Il est demandé de porter le plus grand soin à la rédaction, c'est-à-dire :

- dans la forme : résultats **encadrés**, copies aérées ;
- dans le fond : justification des réponses, clarté de l'expression, concision des réponses.

Tout résultat non justifié ne sera pas évalué

Calculatrice autorisée

I Autour d'une centrale nucléaire

Une centrale nucléaire utilise l'énergie dégagée par la fission nucléaire des atomes d'uranium placés au cœur du réacteur. La chaleur générée par la fission est transférée à un fluide caloporteur, généralement de l'eau qui circule dans le circuit primaire. L'eau du circuit primaire est portée à très haute température par l'effet des réactions de fission nucléaire qui ont lieu au sein du cœur du réacteur. Elle passe ensuite dans un pressuriseur qui maintient sa pression constante et égale à $p = 155$ bar, puis effectue un échange thermique avec le circuit secondaire dans un générateur de vapeur : l'énergie thermique dégagée par l'eau du premier circuit vaporise alors l'eau du second, qui fait ensuite tourner plusieurs turbines génératrices d'énergie mécanique, elle-même enfin transformée en énergie électrique par un alternateur.

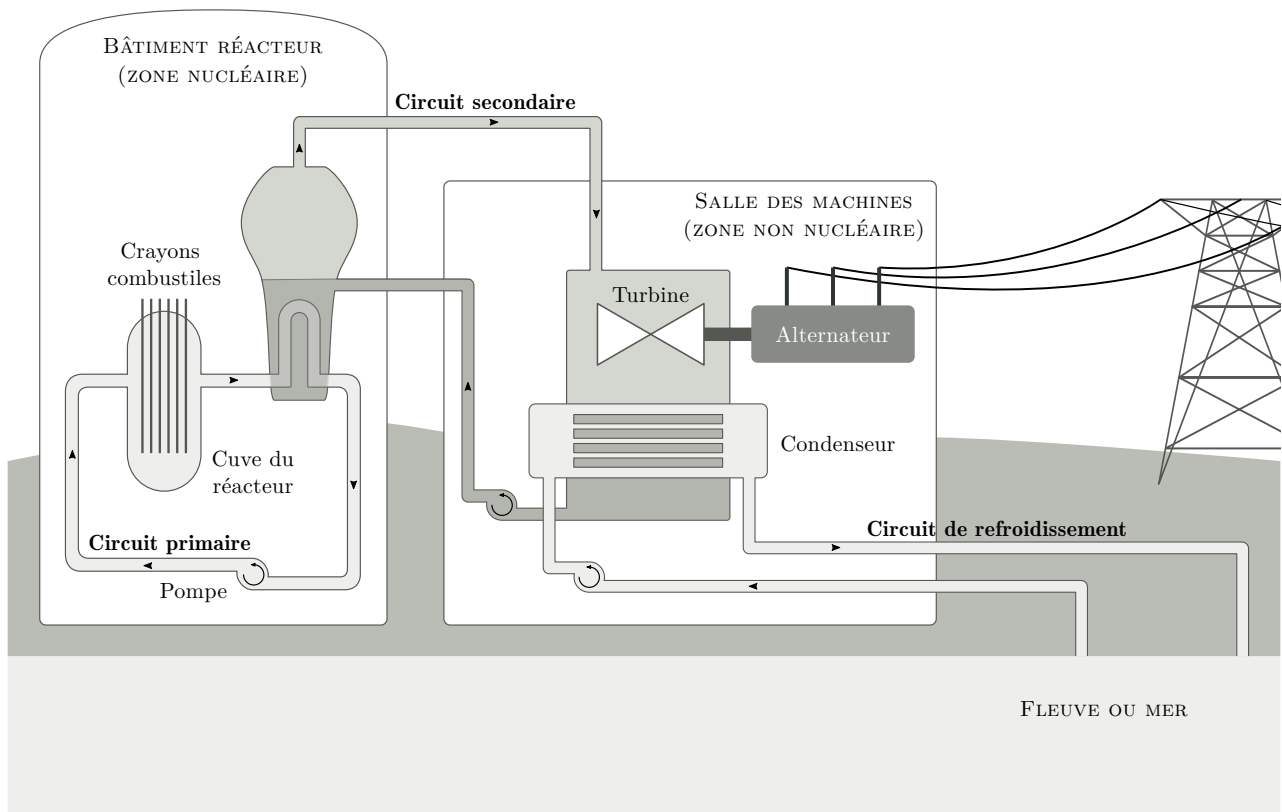


Figure 1 Principe d'un réacteur nucléaire. Librement adapté d'une illustration EDF.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas guidées et demandent de l'initiative de la part du candidat. Les pistes de recherche doivent être consignées par le candidat sur sa copie ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. Le barème tient compte du temps nécessaire pour explorer ces pistes et élaborer un raisonnement, il valorise ces questions de façon très significative.

Un formulaire et certaines données numériques sont disponibles en fin d'énoncé.

I Étude du circuit primaire

Le cœur est constitué de $N = 41448$ crayons combustibles. Chaque crayon combustible est constitué d'un cylindre de hauteur $H = 3,66$ m et de diamètre $d = 2R_4 = 9,5$ mm. Ces crayons sont le siège de réactions de fission, exothermiques.

La puissance thermique développée dans le cœur vaut : $P_1 = 2776$ MW.

Le circuit primaire doit être correctement dimensionné pour prévenir tout échauffement anormal du combustible, $\text{UO}_{2(s)}$, dont la température de fusion vaut 2800 °C . La conductivité thermique de $\text{UO}_{2(s)}$ vaut $\lambda_2 = 3,5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La pression de vapeur saturante de l'eau à 345 °C vaut 155 bar .

Dans cette partie, on se place en régime stationnaire et on néglige les variations d'énergie mécanique.

I.A – Évolution de la température entre le cœur du combustible et le fluide caloporteur

On étudie l'évolution de la température entre le centre du combustible $\text{UO}_{2(s)}$ et l'eau du circuit primaire, qui circule dans l'espace annulaire de rayon allant de R_4 à R_5 et entourant les crayons. On suppose que la température du fluide caloporteur est une constante et vaut $T_5 = 303\text{ °C}$.

On note T_2 et T_3 les températures de part et d'autre de l'interface entre le combustible et la gaine. On note T_4 et T_5 les températures de part et d'autre de l'interface entre la gaine et le fluide caloporteur.

Pour simplifier, on néglige les effets de bord à chaque extrémité des cylindres ; on considère pour l'étude que les N crayons combustibles de hauteur H sont disposés les uns au-dessus des autres et que les échanges thermiques se font exclusivement selon une direction radiale.

Les échanges thermiques au niveau d'une interface sont modélisés selon la relation de Newton : la puissance thermique traversant une surface dS de cette interface s'écrit $h dS (T_s - T_a)$ où h désigne le coefficient de transfert conducto-convectif et T_s et T_a désignent les températures de part et d'autre de l'interface.

Le coefficient de transfert conducto-convectif entre le combustible et la gaine vaut $h_2 = 10\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Le coefficient de transfert conducto-convectif entre la gaine et le fluide caloporteur vaut $h_4 = 25\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

Chaque crayon est entouré d'une gaine d'épaisseur $e = R_4 - R_3 = 0,60\text{ mm}$ dont la conductivité thermique vaut $\lambda_3 = 16\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

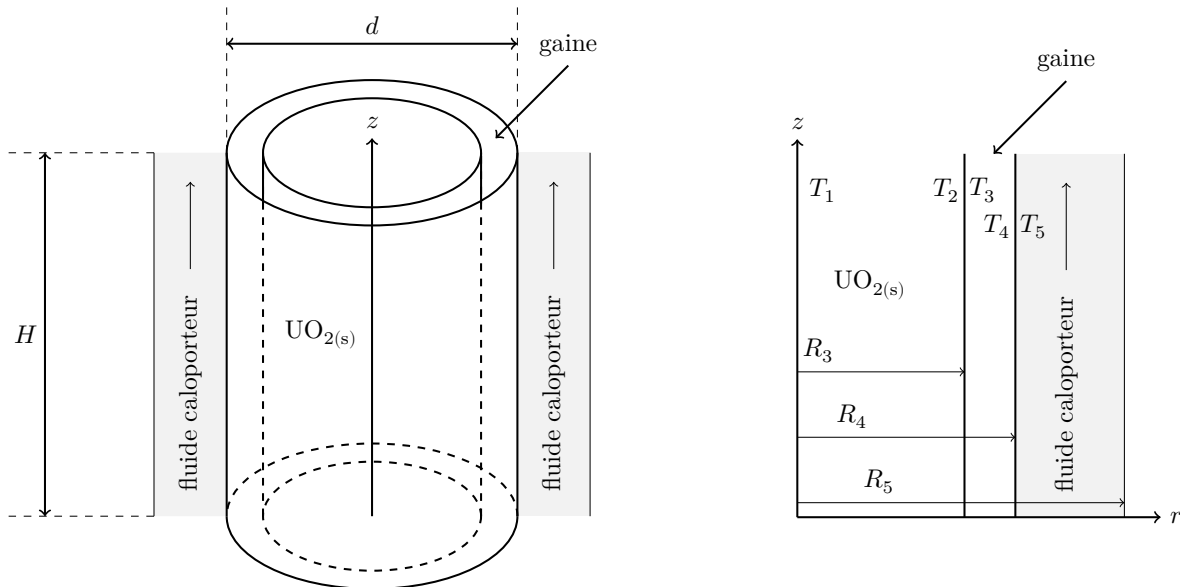


Figure 2

Q 1. Exprimer la surface latérale totale, notée S_{tot} , de l'ensemble des N crayons combustibles entourés de la gaine en fonction de N , d et H .

On note P_V la puissance thermique par unité de volume engendrée par les réactions de fission au cœur des crayons combustibles et que l'on suppose uniforme. On appelle r la distance à l'axe du cylindre modélisant l'ensemble des N crayons.

Q 2. Montrer que l'équation de la diffusion thermique vérifiée par la température dans le combustible s'écrit :

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + Ar = 0.$$

Exprimer A en fonction de P_V et λ_2 .

- Q 3.** Exprimer la température $T(r)$ dans $\text{UO}_{2(s)}$ en fonction de P_V, T_2, R_3, λ_2 et r .
- Q 4.** Exprimer la température T_3 en fonction de T_2, P_1, h_2, d, e, H et N .
- Q 5.** Exprimer la température $T(r)$ en un point de la gaine en fonction de $T_4, P_1, R_4, \lambda_3, S_{\text{tot}}$ et r .
- Q 6.** Calculer les températures T_4, T_3, T_2 et T_1 .
- Q 7.** Représenter le profil température $T(r)$ pour $0 \leq r \leq R_5$.
- Q 8.** Expliquer pourquoi le bon fonctionnement du pressuriseur du circuit primaire fait partie des critères majeurs de sûreté. Proposer une solution pour pouvoir évacuer une puissance plus importante.

I.B – Prise en compte de dépendances longitudinales pour la puissance thermique volumique et la température

Dans cette partie, on néglige l'influence de la gaine mais on tient compte du profil non uniforme, selon la coordonnée z , de la puissance thermique générée par les réactions de fission, ainsi que de la dépendance avec z du champ de température.

Chaque crayon combustible de rayon R_4 et de hauteur H est refroidi par une circulation d'eau liquide dans un espace annulaire de rayon extérieur R_5 entourant le crayon. On ne considère dans cette sous-partie qu'un seul crayon.

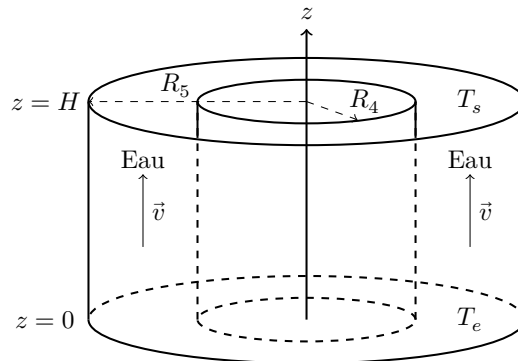


Figure 3

La puissance thermique $P_V(z)$ par unité de volume engendrée par les réactions de fission au sein de la barre du combustible est modélisée par : $P_V(z) = P_0 \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$. On suppose que les échanges thermiques se font toujours exclusivement dans la direction radiale de la barre de combustible. On appelle r la distance à l'axe du cylindre.

L'eau liquide circule à la vitesse $v = 5,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec un débit massique $D_m = 0,30 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$; la température d'entrée (en $z = 0$) de l'eau liquide est $T_e = 284 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa température de sortie (en $z = H$) est $T_s = 322 \text{ }^\circ\text{C}$. La capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée constante sur cette plage de température, est prise égale à $c_5 = 5750 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. On admet qu'il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur pour $r = R_5$.

Dans la suite, on suppose que la température de l'eau liquide ne dépend que de z et on la note $T(z)$; la température dans la barre de combustible dépend de r et z et est notée $T_c(r, z)$.

- Q 9.** En réalisant un bilan thermodynamique pendant dt pour l'eau liquide entre les cotes z et $z + dz$ (avec $dz \ll z$), en écoulement stationnaire dans l'espace annulaire, justifier que :

$$D_m c_5 [T(z + dz) - T(z)] = P_V(z) \pi R_4^2 dz.$$

- Q 10.** Exprimer $T_s - T_e$ en fonction de R_4, H, D_m, c_5 et P_0 . Exprimer la température $T(z)$ de l'eau liquide en fonction de T_e, T_s, z et H .

On note h_{cc} le coefficient de transfert conducto-convectif entre la barre de combustible et l'eau liquide dans ce modèle, et $T_p(z)$ la température de la paroi de la barre de combustible à l'altitude z .

- Q 11.** Montrer que :

$$\frac{T_p(z) - T_e}{T_s - T_e} = \frac{1}{2} \left[1 + B \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) + C \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right].$$

Exprimer B et C en fonction de h_{cc}, H, D_m, c_5 et R_4 .

Q 12. Déterminer la température $T_c(r, z)$ dans la barre de combustible. Montrer que :

$$\frac{T_c(r, z) - T_e}{T_s - T_e} = \frac{1}{2} \left[1 + D \cos \left(\frac{\pi z}{H} \right) \right] + \left[E + F \left(1 - \frac{r^2}{R_4^2} \right) \right] \sin \left(\frac{\pi z}{H} \right).$$

Exprimer D , E et F en fonction de D_m , c_5 , H , h_{cc} , λ_2 et R_4 .

Q 13. Exprimer la température $T_c(r = 0, z)$ sur l'axe de la barre de combustible à l'altitude z en fonction de T_e , T_s , D_m , z , H , c_5 , h_{cc} , λ_2 et R_4 .

Q 14. En déduire l'altitude pour laquelle la température sur l'axe de la barre de combustible est maximale. Calculer la valeur de la température maximale sur l'axe ; on prendra $h_{cc} = 33 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Préciser si un critère de sureté en température est respecté.

Le graphe de la figure 4 représente l'évolution de la température de la paroi du crayon combustible avec la cote z .

Q 15. Justifier qualitativement son allure.

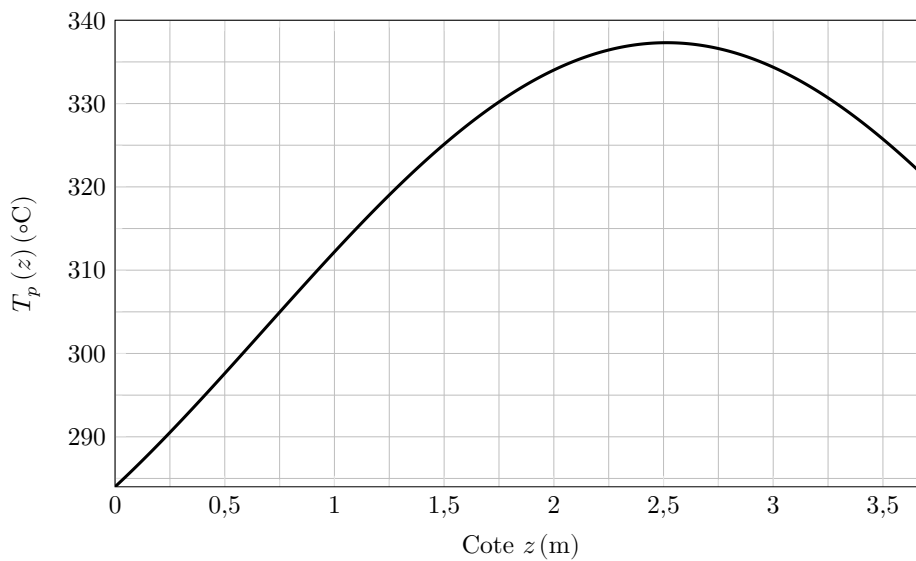


Figure 4 Évolution spatiale de la température T_p de la paroi du crayon combustible.

II Étude du circuit secondaire

II.A – Préliminaire

On considère un fluide en écoulement stationnaire, sans variation notable de son énergie mécanique, dans une machine. Il y entre dans l'état E (pression p_e , température T_e , enthalpie massique h_e) et en sort dans l'état S (pression p_s , température T_s , enthalpie massique h_s). On note w_u le travail utile massique et q le transfert thermique massique reçus algébriquement par le fluide lors de la traversée de la machine.

Q 16. Établir soigneusement la relation vérifiée dans ce cas par $h_s - h_e$, w_u et q .

II.B – Cycle de Hirn

On considère le circuit secondaire, décrit par la figure 5 :

- la pompe d'alimentation porte l'eau liquide juste saturée (état 0) de la basse pression $p_3 = 0,040$ bar du condenseur à la pression $p_2 = 85,8$ bar du générateur de vapeur (GV) de façon isentropique (état 1) ;
- l'eau liquide entre ensuite dans le générateur de vapeur, où elle est chauffée de façon isobare jusqu'à la température T_2 du changement d'état (état 1' – liquide juste saturant), puis est totalement vaporisée jusqu'à l'état 2 (vapeur saturante sèche). Le surchauffeur (2 – 2') fonctionne de façon isobare ;
- la vapeur sèche produite (état 2') subit ensuite une détente isentropique dans une turbine calorifugée amenant le système dans l'état 3, à la température T_0 ;
- le mélange diphasé (état 3) pénètre ensuite dans le condenseur pour y être totalement condensé (état 0).

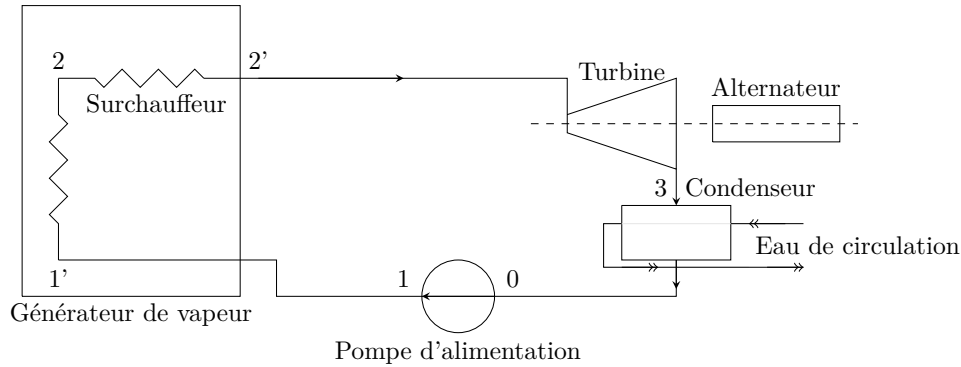


Figure 5 Cycle de Hirn.

On se place en régime stationnaire. On suppose l'eau liquide incompressible et on néglige le travail consommé par la pompe devant les autres termes énergétiques de l'installation.

Dans la suite, les grandeurs thermodynamiques indicées par i sont relatives à l'état i .

On donne $T_0 \simeq T_1 = 29^\circ\text{C}$, $T_2 = 300^\circ\text{C}$ et $T_3 = 500^\circ\text{C}$, ainsi qu'un extrait de tables thermodynamiques pour l'eau sur le tableau 1. Les données suivantes sont également fournies :

- chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à T_2 : $L_v(T_2) = 1404 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- enthalpie et entropie massiques respectives de la vapeur d'eau sèche à 500°C et $85,8 \text{ bar}$: $h = 3391 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $s = 6,68 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Pression de vapeur saturante (bar)	Température ($^\circ\text{C}$)	Liquide juste saturé		Vapeur saturante sèche	
		s	h	s	h
85,8	300	3,25	1345	5,70	
0,040	29	0,42	121	8,47	2554

Tableau 1 Quelques données thermodynamiques pour l'eau. L'enthalpie massique h est exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et l'entropie massique en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Q 17. Expliquer pourquoi $T_0 \simeq T_1$ et $h_0 \simeq h_1$. Préciser l'allure d'une transformation isentropique dans le domaine liquide du diagramme des frigoristes (p, h).

Q 18. Donner le nom des différentes courbes du diagramme des frigoristes (p, h) du document réponse 1 et y représenter précisément le cycle décrit par le fluide.

Q 19. Calculer, à partir de données du tableau 1 pour plus de précision, le titre massique en vapeur ainsi que l'enthalpie massique de la vapeur à la sortie de la turbine. Positionner le point représentatif de cet état sur le diagramme des frigoristes du document réponse 1.

Q 20. Définir et calculer l'efficacité η de ce cycle.

Q 21. Établir l'expression de l'efficacité de Carnot η_C d'une machine cyclique ditherme fonctionnant en moteur entre une source chaude à la température T_C et une source froide à la température T_F . La calculer en prenant respectivement pour T_F et T_C les températures minimale et maximale du fluide dans le circuit secondaire. Commenter en justifiant l'écart éventuel avec la valeur de l'efficacité obtenue à la question précédente.

II.C – Cycle à double surchauffe

Les gouttes d'eau liquide peuvent endommager la turbine. Aussi, est-il avantageux d'utiliser une turbine à deux corps permettant d'obtenir un titre massique en vapeur en sortie de turbine proche de 1 grâce à une double surchauffe. Le cycle de Hirn précédent est modifié :

- de l'eau (état 1) est admise dans le générateur de vapeur (GV) d'où elle sort à l'état de vapeur saturante sèche (état 2) ;
- elle passe ensuite dans le premier surchauffeur isobare (2 – 2'), pour être détendue dans la turbine haute pression (HP) (2' – 4) ;
- la vapeur sèche (état 4) est envoyée dans un second surchauffeur isobare (4 – 4') pour être ensuite détendue dans l'étage de turbine basse pression (BP) (4' – 5). Le titre massique en vapeur dans l'état 5 est sensiblement égal à 1 ;

- le fluide dans l'état 5 se condense totalement à la température T_0 dans le condenseur isobare (5 – 0) ;
- le liquide juste saturé (état 0) est ensuite comprimé de façon isentropique à la pression p_2 du générateur de vapeur (état 1).

Les détenteurs dans les turbines, calorifugées, sont supposées isentropiques. On se place encore une fois en régime stationnaire et on a toujours $T_0 \approx T_1 = 29^\circ\text{C}$, $T_2 = 300^\circ\text{C}$ et $T_2' = 500^\circ\text{C}$. De plus, $T_4 = 300^\circ\text{C}$ et $T_4' = 500^\circ\text{C}$.

Q 22. Représenter précisément le cycle décrit par le fluide dans le diagramme des frigoristes du document réponse 1. Définir et calculer l'efficacité de ce cycle.

II.D – Cycle réel d'une tranche nucléaire

Pour des raisons technologiques, des limitations de pression et de température interviennent directement dans le choix des caractéristiques du cycle eau-vapeur de ces centrales thermiques nucléaires, d'où des cycles moins « poussés » que dans les centrales thermiques classiques.

Le cœur du réacteur est réfrigéré et modéré par l'eau, laquelle vient se refroidir dans les échangeurs principaux (appelés générateurs de vapeur). Les mélangeurs ou réchauffeurs sont notés R1, R2, R3, R4, R5 et R6 (figure 6).

On se place toujours en régime stationnaire.

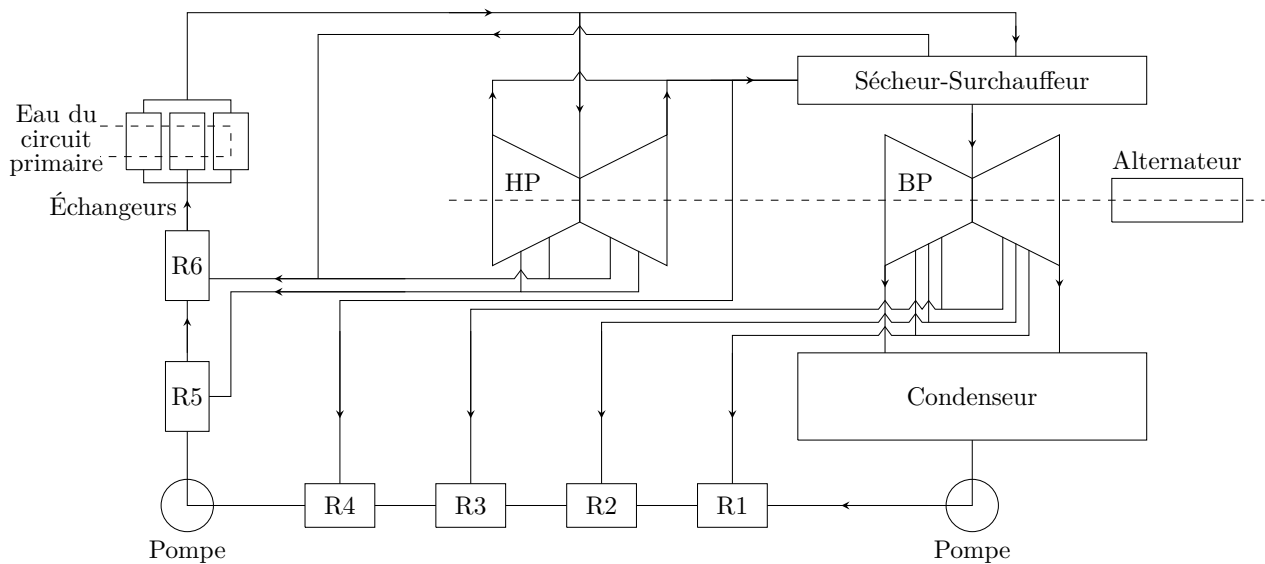


Figure 6 Schéma simplifié du circuit eau-vapeur d'une centrale nucléaire.

Q 23. Calculer l'efficacité du cycle en vous appuyant notamment sur les caractéristiques thermodynamiques du cycle fournies dans le tableau 2. En déduire la puissance disponible aux bornes de l'alternateur. En réalité, cette puissance disponible n'est que de 960 MW : proposer une explication.

Eau du circuit	Débit massique (t·h ⁻¹)	Température (°C)	Pression (bar)	Enthalpie massique (kJ·kg ⁻¹)
Eau sortie condenseur		32,5	0,050	136,0
Eau sortie réchauffeur 4		181,1		768,0
Eau sortie réchauffeur 5		181,7		772,2
Eau entrée échangeurs principaux	5412,1	219,3	60	941,7
Vapeur sortie échangeurs principaux	5412,1	268,7	54	2788,4
Vapeur admission turbine HP	5001,9	266,4	52	2787,1
Vapeur alimentant le sécheur surchauffeur	403,7	266,4	52	2787,1
Vapeur soutirage 6 sortie turbine HP	214,3	223,3	26	2682,5
Vapeur soutirage 5 sortie turbine HP	208,4	203,4	17,6	2622,6
Vapeur soutirage 4 sortie turbine HP	402,1	183,8	11,5	2562,8
Vapeur à l'échappement de la turbine HP	4177,1	183,8	11,5	2562,8
Vapeur admission turbine BP	3704,0	264,1	11,2	2970,4
Vapeur soutirage 3 sortie turbine	281,4	137,8	3,6	2731,5
Vapeur soutirage 2 sortie turbine	235,4	97,4	0,97	2538,9
Vapeur soutirage 1 sortie turbine	134,2	60,8	0,22	2377,8
Vapeur entrée condenseur (en provenance de la turbine BP)	3053,0	32,9	0,050	2242,2

Tableau 2 Caractéristiques thermodynamiques du cycle.

III Étude d'un minerai d'uranium

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).

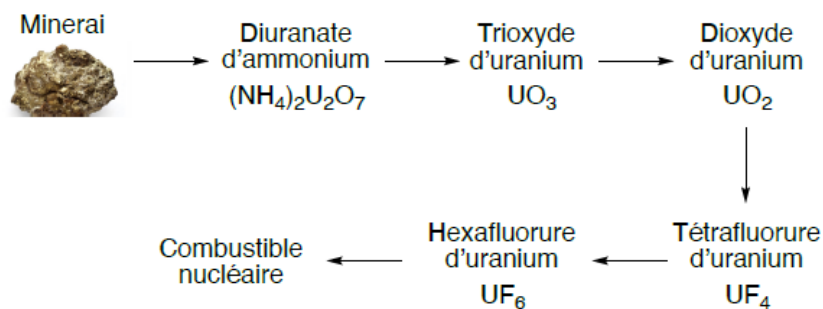


FIGURE 1 – Production du combustible nucléaire d'uranium

III.1 Étude du dioxyde d'uranium

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique $Z = 92$, appartenant au groupe des actinides de la classification périodique.

Q1. À l'aide des abondances des isotopes de l'uranium fournies dans les données, évaluer la masse molaire de l'uranium naturel.

Principal minerai d'uranium, le dioxyde d'uranium ou uraninite (UO_2), de couleur noire, est un minerai cubique. C'est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} et O^{2-} . L'uraninite cristallise de la manière suivante : les ions U^{4+} dans un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques.

Q2. Représenter la maille cristalline correspondante.

Q3. Déterminer numériquement le paramètre de maille a .

Q4. Indiquer le nombre de chacun des ions par maille, déterminer la coordinence entre ions de charge opposée pour les ions U^{4+} d'une part et O^{2-} d'autre part. Calculer la compacité.

Q5. Exprimer de manière littérale puis numérique la masse volumique de l'uraninite.

III.2 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 mol 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 mol L^{-1} par de l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique à 0.1 mol 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).

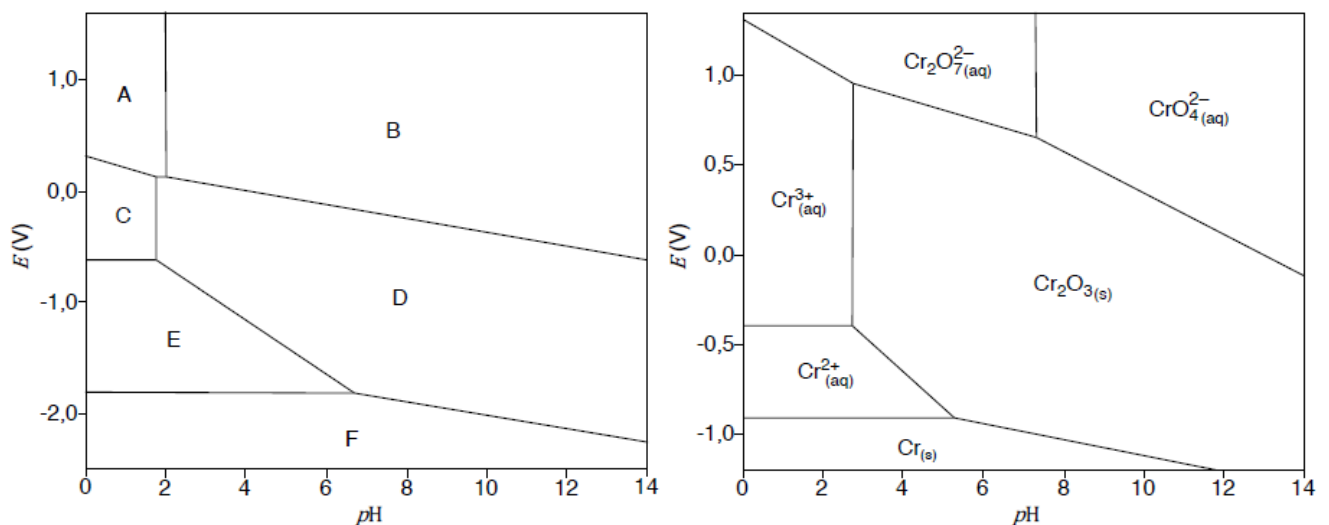


FIGURE 2 – Diagrammes E-pH de l'uranium (à gauche) et du chrome (à droite).

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 : $\text{U}(s)$, $\text{U}^{3+}_{(aq)}$, $\text{U}^{4+}_{(aq)}$, $\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}$, $\text{U}(\text{OH})_3(s)$, $\text{U}(\text{OH})_4(s)$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2(s)$.

- Q6.** 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.
- Q7.** À l'aide de la formule de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.
- Q8.** Déterminer les pH des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.
- Q9.** 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).

- Q10.** Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (aucune équation de réaction n'est demandée) ?
- Q11.** 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.
- Q12.** Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° de cette réaction à 25 °C. On pourra exprimer le résultat sous la forme d'une puissance de 10.

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 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ par addition d'ammoniac NH_3 . La calcination du diuranate d'ammonium produit le trioxyde d'uranium.

- Q13.** Proposer une équation de réaction modélisant la calcination du diuranate d'ammonium, sachant que de l'ammoniac est également formé.

Données utiles

- Constante d'Avogadro : $N_A \simeq 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R \simeq 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) = 0.06 \log(x)$ à 298 K

Principaux isotopes de l'uranium et abondances naturelles et masse molaires.

$^{238}_{92}\text{U}$ (99.27%), $^{235}_{92}\text{U}$ (0.72%) et $^{234}_{92}\text{U}$ (0.005%)

- Masse molaire de l'oxygène $^{16}_8\text{O}$: 16 g mol^{-1} .

Rayons ioniques.

U^{4+} : $r_+ = 110 \text{ pm}$; O^{2-} : $r_- = 120 \text{ pm}$

Potentils standard d'oxydoréduction à 25°C.

- $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $E^\circ = 1.5 \text{ V}$;
- U^{3+}/U : $E^\circ = -1.8 \text{ V}$;
- $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$: $E^\circ = -0.6 \text{ V}$;
- $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$: $E^\circ = 0.3 \text{ V}$.

Produits de solubilité à 25°C.

- $\text{U}(\text{OH})_3$: $pK_S = 19$;
- $\text{U}(\text{OH})_4$: $pK_S = 49$;
- $\text{UO}_2(\text{OH})_2$: $pK_S = 24$.

- Gradient en géométrie cylindrique : $\vec{\text{grad}}f = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{u}_z$

- Variation d'entropie d'une phase condensée incompressible entre un état initial de température T_i et un état final de température T_f : $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$

Annexe : diagramme des frigoristes du fluide R718

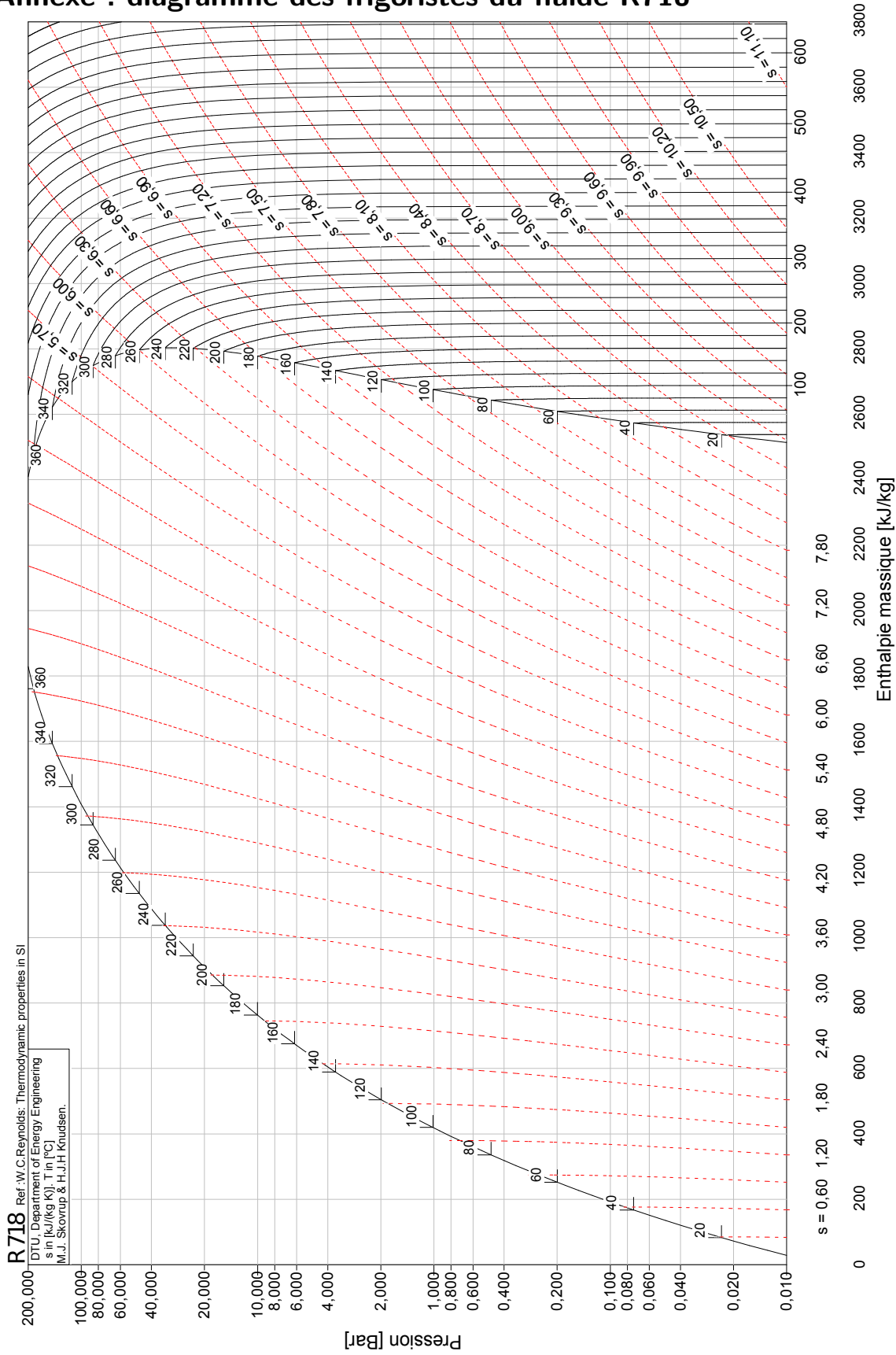


Diagramme des frigoristes.
 La pression est exprimée en bar, l'entropie massique en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, l'enthalpie massique en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et la température en $^{\circ}\text{C}$.