

## CHIMIE

### DU MINERAI D'URANIUM À LA PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ 🏭

Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température)

| Espèce                                        | $H_{2(g)}$ | $N_{2(g)}$ | $F_{2(g)}$ | $H_2O_{(g)}$ | $NH_{3(g)}$ | $HF_{(g)}$ | $UO_{2(s)}$ | $UO_{3(s)}$ |
|-----------------------------------------------|------------|------------|------------|--------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| $\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$       | 0          | 0          | 0          | -241,8       | -46,19      | -271,1     | -1085       | -1224       |
| $S_m^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ | 130,6      | 191,5      | 202,7      | 188,7        | 192,3       | 173,7      | 77,8        | 98,6        |

| Espèce                                           | $UF_{4(s)}$ | $U_{(s)}$ | $Mg_{(s)}$ | $MgF_{2(s)}$ |
|--------------------------------------------------|-------------|-----------|------------|--------------|
| $\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$          | -1921       | 0         | 0          | -1124        |
| $S_m^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$    | 151,7       | 50,2      | 32,7       | 57,2         |
| $C_{pm}^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ | 116         | 27,67     | 24,87      | 61,5         |

On utilise 1 à 2kg de chlorate de sodium et 30 à 50kg d'acide sulfurique par tonne de minerai. En réalité, le minerai est traité à 70°C environ pendant 6 à 7 heures.

La solution obtenue comporte un certain nombre d'impuretés (notamment des cations métalliques) qui vont être éliminées par une série de procédés de précipitation sélective/filtration.

À l'issue de ces purifications, on obtient une solution concentrée de nitrate d'uranyle  $UO_2(NO_3)_2$ .

Après précipitation du nitrate et décomposition thermique, on obtient  $UO_3$  avec une grande pureté.

L'étape suivante consiste à réduire  $UO_3$  en  $UO_2$  puis à le transformer en  $UF_4$ .

Cette transformation est réalisée en France par la société Comurhex-Malvési à Narbonne (Aude) :  $UO_3$  est introduit par le haut d'un four en « L » et est réduit en  $UO_2$  par l'action de  $H_2$  provenant de la décomposition d'ammoniac, puis fluoré en  $UF_4$  par le fluorure d'hydrogène  $HF$ .

#### 4. Réduction de $UO_3$

On considère la réaction :



a. Calculer  $\Delta_r H_1^\circ (298K)$ .

Pour favoriser la formation de  $UO_2$ , a-t-on intérêt à travailler à haute ou basse température ?

b. A-t-on intérêt à travailler à pression élevée ?

Justifier.

c. Calculer  $\Delta_r S_1^\circ (298K)$ .

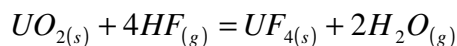
d. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham (qu'on rappellera), déterminer  $\Delta_r G_1^\circ (T)$ .

e. On travaille à 900K et 1bar.

Calculer la constante d'équilibre ; conclure.

#### 5. Fluoration de $UO_2$

On considère à présent la réaction :



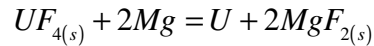
On donne  $\Delta_r G_2^\circ(T) = -235,2 + 0,2435T$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

On maintient la température à 700K et la pression totale à 1bar.

- Déterminer la constante d'équilibre  $K_2^\circ$  à 700K.
- Si l'on part d'un mélange équimolaire, quelle sera la composition finale du système ?

### 6. Obtention de l'uranium métallique

La dernière étape amenant à l'obtention d'uranium métallique consiste en une réaction de magnésiothermie, le tétrafluorure d'uranium réagit avec le magnésium selon la réaction :



On considérera que tous les solides et liquides sont purs dans leur phase.

- Calculer  $\Delta_r H_3^\circ$ .

La transformation est-elle endothermique ou exothermique ?

- Calculer la température finale maximale atteinte en supposant qu'il n'y a pas de changement d'état et que la température initiale est de 298K.

L'hypothèse faite est-elle vérifiée ?

- Quelles sont les conditions qui doivent être réunies pour obtenir cette température maximale ?
- La température atteinte est en réalité moins grande, mais l'uranium est tout de même obtenu à l'état liquide.

Expliquer en quoi c'est un avantage.

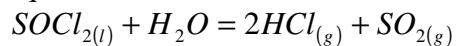
## CHIMIE



### *C – Quelques propriétés du chlorure de thionyle*

#### **2. Réaction sur l'eau**

La réaction avec l'eau a pour équation bilan :



Les grandeurs thermodynamiques standard à 25°C sont rassemblées dans le tableau.

|                                               | $SOCl_{2(l)}$ | $H_2O_{(l)}$ | $HCl_{(g)}$ | $SO_{2(g)}$ |
|-----------------------------------------------|---------------|--------------|-------------|-------------|
| $\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$       | - 245,6       | - 285,2      | - 92,3      | - 296,8     |
| $S_m^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ | 221,8         | 70,0         | 186,8       | 248,2       |

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298K notée  $\Delta_r H^\circ (298\text{K})$ .
- Calculer l'entropie standard de réaction à 298K notée  $\Delta_r S^\circ (298\text{K})$ .
- En déduire l'enthalpie libre standard de réaction à 298K notée  $\Delta_r G^\circ (298\text{K})$ .
- Calculer la constante de réaction  $K^\circ (298\text{K})$ .
- Conclure en qualifiant cette réaction sur le plan thermodynamique.



## I Un matériau pour la fabrication de miroirs de télescope : le carbure de silicium

### C – Formation de SiC par CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces.

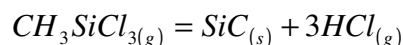
Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré. Généralement, plusieurs réactions se produisent conjointement, les produits des réactions indésirables étant évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle. De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS  $CH_3SiCl_3$  est très souvent choisi.

La réaction se déroule sur un solide en graphite, à une température de l'ordre de 1000°C et sous pression réduite.

Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes :

- une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux
- puis une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit



On donne les enthalpies standard de formation à  $T_0 = 298K$  de ces trois espèces ; on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que l'on considèrera que ces enthalpies standards ne dépendent pas de la température.

Tous les gaz sont supposés parfaits et on prendra comme valeur de constante des gaz parfaits  $R = 8,314J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

| Composé                                    | $CH_3SiCl_{3(g)}$ | $SiC_{(s)}$ | $HCl_{(g)}$ |
|--------------------------------------------|-------------------|-------------|-------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | - 529             | - 73,2      | - 92,3      |

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
2. Que peut-on dire déduire du signe de cette grandeur ?  
En déduire le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction avec la température  $T$ .
3. La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction à  $T_0$  vaut  $K^\circ(T_0) = 2,9.10^{-20}$ .  
Déterminer la valeur de la température  $T_1$  pour laquelle  $K^\circ(T_1) = 10$ .

On se placera désormais à cette température.

On considère une enceinte vide, thermostatée à la température  $T_1$ , dans laquelle on introduit une quantité  $n = 1,0mol$  de MTS.

On définit le taux de décomposition  $\alpha$  du MTS par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite.

La pression dans l'enceinte est fixée à  $P = P^\circ = 1bar$ .

4. Exprimer le quotient réactionnel  $Q_r$  de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard  $P^\circ$ .
5. Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de  $n$  et de  $\alpha$ .
6. Calculer la valeur de  $\alpha_{eq}$  à l'équilibre.
8. Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de  $\alpha_{eq}$  ?



### III Fonctionnement et technologie de l'accéléromètre

#### D – Le silicium, utilisé dans la fabrication des accéléromètres

Les MEMS (Micro Electro Mechanical System) utilisent pour leur fabrication le silicium.

Les accéléromètres appartiennent à la catégorie des MEMS.

Dans cette partie, on s'intéresse à la production du silicium.

#### 1. Réduction du dioxyde de silicium

Pour produire le silicium, on réduit le dioxyde de silicium  $SiO_2$  par le carbure de calcium  $CaC_{2(s)}$ .

Pour  $T < 1683K$ , aucun changement d'état n'intervient.

L'équation de la réaction est :



Sa constante d'équilibre est noté  $K_1^\circ$ .

$$\ln K_1^\circ = -125042 \frac{1}{T} + 129,66$$

a. Déterminer le signe de l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^\circ$  de la réaction (1) puis sa valeur en la supposant indépendante de la température.

b. Quelle est l'influence d'une augmentation de la température à pression et composition constante ?

Justifier.

En déduire si l'industriel a intérêt à travailler à basse ou haute température.

2. Dans un réacteur de volume constant 8 litres, préalablement vide, on introduit 18g de  $SiO_2$  solide et 32g de  $CaC_2$  solide.

On opère à  $T = 1730K > 1683K$ .

On suppose que la phase gazeuse est assimilable à un gaz parfait.

a. Écrire l'équation (1') en précisant les états physiques des espèces chimiques.

b. Sachant que la constante d'équilibre de la réaction (1') vaut :  $K_1^\circ(1730K) = 3,68 \cdot 10^{24}$ , calculer la pression du système si l'équilibre est atteint puis la quantité de matière de monoxyde de carbone formé.

Conclure.

c. En déduire les quantités de matière des différentes espèces chimiques à l'état final, ainsi que la pression de la phase gazeuse (supposée parfaite).

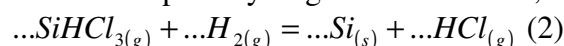
3. Le silicium obtenu est mis en réaction avec du chlorure d'hydrogène gazeux ( $HCl$ ) à  $300^\circ C$ .

On forme majoritairement le trichlorosilane ( $SiHCl_3$ ) mais également le dichlorosilane  $SiH_2Cl_2$ .

Après refroidissement à  $15^\circ C$ , on obtient un mélange liquide de  $SiHCl_3$  et de  $SiH_2Cl_2$  de composition molaire 80% en  $SiHCl_3$ .

Une distillation fractionnée permet alors de purifier le trichlorosilane  $SiHCl_3$ .

Le trichlorosilane ultra-pur est réduit par l'hydrogène vers  $1000^\circ C$ , selon la réaction :



Le silicium ultra-pur, produit par cette réaction, est déposé sur un barreau de silicium.

Le silicium obtenu est directement utilisable pour la fabrication des MEMS.

a. Ajuster les nombres stœchiométriques de l'équation (2).

b. Que valent à  $298K$  les enthalpies standard de formation de  $H_{2(g)}$  et de  $Si_{(s)}$  ?

c. Calculer l'enthalpie  $\Delta_r H_2^\circ$  de la réaction à 298K.

d. La réaction est réalisée à la pression  $P = 0,1\text{bar}$ .

Justifier le choix de pression égale à 0,1bar plutôt que 1,0bar à température fixée.

Extrait du tableau périodique des éléments

|                                     | <i>H</i> | <i>C</i> | <i>N</i> | <i>O</i> | <i>Al</i> | <i>Si</i> | <i>Cl</i> | <i>Ca</i> |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Numéro atomique                     | 1        | 6        | 7        | 8        | 13        | 14        | 17        | 20        |
| Masse molaire / $\text{g.mol}^{-1}$ | 1,01     | 12,0     | 14,0     | 16,0     | 27,0      | 28,1      | 35,5      | 40,1      |

Données thermodynamiques

|                                                                           | <i>Si</i> <sub>(s)</sub> | <i>SiO</i> <sub>2(s)</sub> | <i>SiHCl</i> <sub>3(g)</sub> | <i>H</i> <sub>2(g)</sub> | <i>HCl</i> <sub>(g)</sub> | <i>CaC</i> <sub>2(s)</sub> | <i>CaO</i> <sub>(s)</sub> |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Température de fusion $T_{\text{fusion}}$ / K                             | 1683                     | 1883                       | 139                          | 14                       | 159                       | 2430                       | 2886                      |
| Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ / $\text{kJ.mol}^{-1}$ | ?                        | − 911                      | − 488,5                      | ?                        | − 92,3                    | − 63                       | − 635                     |



#### IV Magnésium

##### A – Passage du carbonate de magnésium à l'oxyde de magnésium (étape 1 : calcination)

Le carbonate de magnésium est un minéral blanc solide de formule  $MgCO_3$ .

À une certaine température, on peut observer la réaction chimique décrite par l'équation suivante :



1. À l'aide des données en fin d'énoncé, calculer l'enthalpie standard de réaction à la température  $T_0 = 298K$ .

La réaction est-elle endothermique ? Exothermique ?

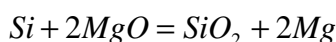
2. La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction à la température  $T_0 = 298K$  vaut  $K^0(T_0) = 4,4 \cdot 10^{-12}$ .

En supposant  $\Delta_r H^0$  indépendant de la température, exprimer la constante d'équilibre  $K^0(T)$  en fonction de la température  $T$  et de  $R$ ,  $\Delta_r H^0$ ,  $T_0$  et  $K^0(T_0)$ .

3. Montrer alors que la réaction de calcination est thermodynamiquement favorisée en se plaçant à  $T > T_1$ ,  $T_1$  étant une température que l'on calculera et pour laquelle  $K^0(T_1) = 1$ .

##### B – Réduction de l'oxyde de magnésium par le silicium (étape 2)

Une fois la calcination réalisée (étape 1), on récupère l'oxyde de magnésium  $MgO$  que l'on réduit par le silicium suivant la réaction



On se place à  $1690K \leq T \leq 1990K$ .

1. Écrire la réaction en complétant les états physiques des différents réactifs et produits.

2. Exprimer la constante d'équilibre  $K^0$  de cette réaction en fonction de  $T$ .

3. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre ?

Justifier.

4. Calculer la constante de l'équilibre à  $T = 1700K$ .

Conclure.

5. Définir le quotient de réaction  $Q_r$ .

L'exprimer pour la réaction en fonction de la pression  $P$  en magnésium gazeux et de  $P^0 = 1,00\text{bar}$ , la pression standard.

Montrer que la réaction peut donc être envisagée à  $T = 1700K$  sous pression réduite.

Ce résultat était-il prévisible ?

#### Données

##### Table des enthalpies standard de formation à $T_0 = 298K$

|                                        | $MgCO_{3(s)}$ | $MgO_{(s)}$ | $CO_{2(g)}$ |
|----------------------------------------|---------------|-------------|-------------|
| $\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | -1112         | -601,6      | -393,5      |

***Équilibres chimiques et constantes associées***

| Réaction |                                                                | $K^o(T)$                                                       | Condition                 |
|----------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------|
| (1)      | $Si_{(s \text{ ou } l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s \text{ ou } l)}$ | $K_1^o = \exp\left(-21,04 + \frac{1,088 \cdot 10^5}{T}\right)$ | $298K \leq T \leq 2500K$  |
| (2)      | $2Mg_{(s)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(s)}$                            | $K_2^o = \exp\left(-24,66 + \frac{1,443 \cdot 10^5}{T}\right)$ | $298K \leq T \leq 923K$   |
| (3)      | $2Mg_{(l)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(s)}$                            | $K_3^o = \exp\left(-26,10 + \frac{1,455 \cdot 10^5}{T}\right)$ | $923K \leq T \leq 1380K$  |
| (4)      | $2Mg_{(g)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(s)}$                            | $K_4^o = \exp\left(-48,59 + \frac{1,768 \cdot 10^5}{T}\right)$ | $1380K \leq T \leq 2500K$ |

***Divers***

$$T_{fusion}(Si) = 1683K$$

$$T_{fusion}(SiO_2) = 2000K$$