

TD CHIMIE N°5 - Thermochimie

ENS BCPST (extrait)

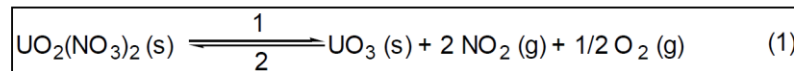
L'uranium, sous forme de dioxyde UO_2 , est le constituant principal du combustible nucléaire. L'écorce terrestre en contient environ 3 ppm (essentiellement sous forme d'uranite UO_2 et de pechblende U_3O_8) et l'eau de mer $3\mu\text{g}$ par litre. L'exploitation des gisements est rentable lorsque les teneurs en uranium dépassent 0,1 % : le gisement le plus riche au monde (Cigar Lake, au Canada) contient plus de 10 % d'uranium.

Seul l'isotope ^{235}U est fissile (donc utilisable comme combustible nucléaire), et l'obtention du combustible nécessite une étape d'enrichissement isotopique en ^{235}U : à environ 3 % pour les réacteurs classiques, à plus de 90 % pour l'alimentation des réacteurs des sous-marins nucléaires.

Par ailleurs, c'est un métal très lourd (masse volumique $19,05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ce qui rend l'« uranium appauvri » en ^{235}U (sous-produit de l'enrichissement en ^{235}U et constituant important du combustible usé) utile à des fins civiles (quilles de bateaux, contrepoids dans les ailes d'avions) et à des fins militaires (charges creuses d'obus).

2.2. Obtention du trioxyde UO_3

UO_3 est obtenu par calcination du diuranate d'ammonium ou du nitrate d'uranyle, selon la réaction :



L'enthalpie libre standard de cette réaction (1) à 473 K vaut $\Delta_r G_1^\circ(473\text{ K}) = -14,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le nitrate d'uranyle et le trioxyde d'uranium sont deux solides non miscibles.

2.2.2. Rappeler les définitions de $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$. De quoi dépend $\Delta_r G^\circ$?

2.2.3. La réaction de décomposition du nitrate est effectuée à température fixe $T = 473\text{ K}$. Quelle est la pression totale $p_{\text{éq}}$ si l'équilibre chimique est atteint ?

2.2.4. La réaction est effectuée à température fixe $T = 473\text{ K}$ et à pression constante p . On part de $n_0 = 1\text{ mol}$ de nitrate d'uranyle pur.

2.2.4.1. Montrer que l'enthalpie libre G du système peut s'exprimer en fonction de l'avancement ξ de la réaction par la relation :

$$G = n_0 \cdot \mu^0(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{s}), T) + (\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(f(p)))\xi$$

où f est une fonction de p que l'on explicitera.

2.2.4.2. En déduire que G peut s'écrire :

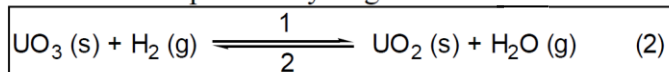
$$G = n_0 \cdot \mu^0(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{s}), T) + 5/2 RT\xi \ln(p/p_{\text{éq}})$$

2.2.4.3. Tracer l'allure de la courbe donnant les variations de G en fonction de ξ , selon la valeur de p .

2.2.4.4 En déduire l'expression et le(s) signe(s) de l'enthalpie libre de réaction du système ; conclure.

2.3. Réduction en dioxyde d'uranium

Le trioxyde d'uranium est réduit par le dihydrogène à 700 K selon la réaction :



On trouve dans les tables thermodynamiques les enthalpies standard de formation et les entropies standard des différents corps purs considérés, à 700 K :

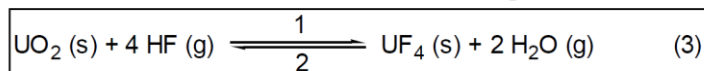
	UO ₃ (s)	H ₂ (g)	UO ₂ (s)	H ₂ O (g)
$\Delta_f H^\circ$ (700 K) (kJ.mol ⁻¹)	- 1 220	0	- 1 082	- 242
S° (700 K) (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	166	155	131	217

Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de cette réaction ; commenter les signes correspondants. Calculer l'enthalpie libre standard à 700 K et en déduire la constante de la réaction à cette même température ; conclure.

2.4. Passage à l'hexafluorure d'uranium

Afin de pouvoir effectuer l'enrichissement isotopique, il est nécessaire de passer par l'hexafluorure d'uranium UF₆.

2.4.1. Le dioxyde d'uranium est transformé en tétrafluorure par la réaction suivante :



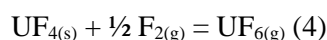
2.4.1.1. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression totale du système, des quantités de matière des espèces gazeuses et de la quantité totale de matière gazeuse, notée n_T. En déduire le sens d'évolution de la réaction si on augmente la pression totale à quantités de matière et température constantes.

2.4.1.2. UO₂ est traité par un courant de fluorure d'hydrogène gazeux sous pression p = 1 bar à 473 K. On mesure en sortie de réacteur :

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HF}}} = 70$$

En déduire la constante K^o(473 K) de l'équilibre (3).

2.5. Le tétrafluorure d'uranium est oxydé par le difluor gazeux, sous une pression constante de 1 bar ; la réaction, supposée totale, est la suivante :



Les réactifs sont introduits en quantité stœchiométriques et la réaction est initiée à 373 K dans un réacteur adiabatique ; calculer la température maximale atteinte dans le réacteur à l'issue de la réaction. Cette température est nommée « température de flamme adiabatique ».

On donne $\Delta_f H_4^\circ = - 260$ kJ/mol et $C_P^\circ(\text{UF}_6(\text{g})) = 100$ J/K/mol ; ces deux grandeurs sont supposées indépendantes de la température.