

6 Exercices type écrit (à rendre en DM pour le 28/11/2018)

Les centrales nucléaires utilisent comme source d'énergie un « combustible » constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235, seul isotope fissile, afin d'atteindre une teneur de l'ordre de 4%. Avant utilisation dans une centrale, le minerai doit donc d'abord être traité afin de produire ce combustible.

I.1) Propriétés de l'uranium

1) L'uranium est un élément qui possède plusieurs isotopes. Rappeler la définition d'un isotope. Citer deux isotopes d'un autre élément.

Les deux principaux isotopes de l'uranium sont $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$ de masses molaires respectives $235,0439\text{g.mol}^{-1}$ et $238,0508\text{g.mol}^{-1}$.

2) Donner la composition du noyau de chacun des isotopes de l'uranium.

3) La masse molaire de l'uranium naturel est de $238,0289\text{g.mol}^{-1}$. En déduire la teneur en uranium 235 de l'uranium naturel.

I.2) Du minerai au combustible

Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U_3O_8 . Selon les gisements, la teneur initiale est de 1 à 2 kg d'uranium par tonne de minerai. Ce minerai est donc dans un premier temps traité sur place afin d'éviter d'énormes frais de transport. Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre ($450\mu\text{m}$ environ) avec addition d'eau.

La pechblende U_3O_8 est en fait un mélange des deux oxydes précédents. Sa composition se déduit de l'équation suivante : $\text{U}_3\text{O}_8 = \text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$

4) Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?

La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium ($\text{Na}^+, \text{ClO}^-$).

En présence d'eau, on travaillera avec les espèces $\text{U}_{(s)}$, U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$. Le diagramme potentiel-pH (pour $C_{\text{tracé}} = 1\text{mol.L}^{-1}$) est fourni sur le document réponse, à rendre avec la copie.

5) Attribuer chaque domaine A à F à une espèce de l'uranium. On justifiera rapidement.

6) Calculer les équations des deux frontières verticales.

7) Déterminer les pentes des segments séparant B et F d'une part, A et F d'autre part.

8) En quoi le point entouré est-il particulier ? Écrire la réaction que subit B au delà de ce point.

9) Calculer le potentiel du couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.

10) Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape ?

11) Écrire l'équation-bilan de la réaction de UO_2 avec ClO_3^- en milieu acide.

On utilise 1 à 2 kg de chlorate de sodium et 30 à 50 kg 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. Ces impuretés présentes sous forme de cations métalliques (Al^{3+} , Mg^{2+} , ...) passées en solution en même temps que l'uranium sont éliminées par précipitation sélective. À l'issue de ces purifications, on obtient une solution concentrée de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. 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 . 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 : $\text{UF}_{4(s)} + \text{Mg} = \text{U} + 2\text{MgF}_{2(s)}$

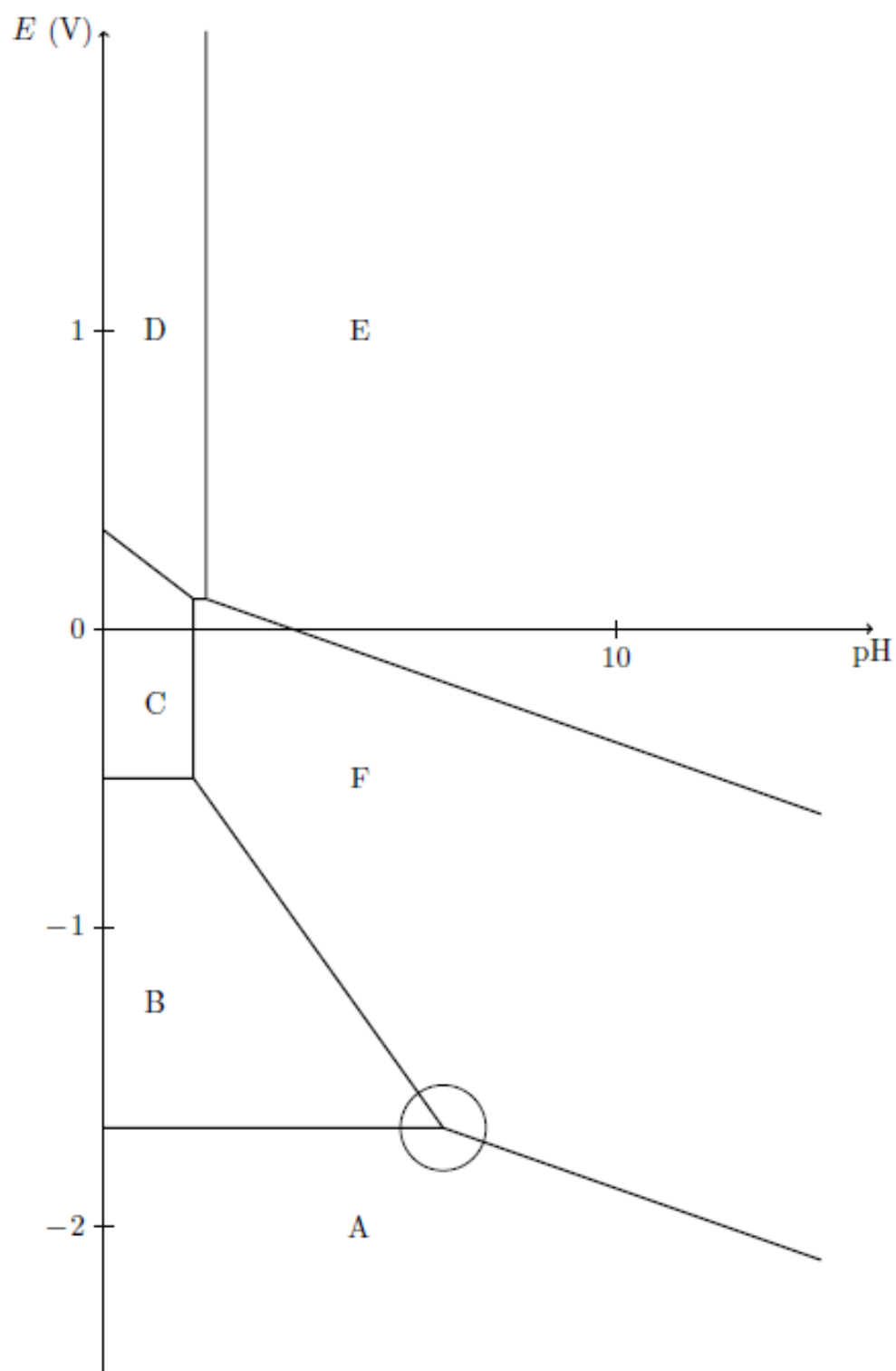
Données (à 298 K):

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : $H : 1 ; C : 12 ; O : 16$ Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \Rightarrow \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$ Constantes de solubilité : $U(OH)_{4(s)} = U^{4+} + 4HO^- \quad K_{S1} = 10^{-49}$ $UO_2(OH)_{2(s)} = UO_2^{2+} + 2HO^- \quad K_{S2} = 10^{-24}$ Autoprotolyse de l'eau : $2H_2O = H_3O^+ + HO^- \quad K_e = 10^{-14}$ Potentiels standard d'oxydo-réduction E^0 à $pH = 0$

Couple	$U^{3+} / U_{(s)}$	U^{4+} / U^{3+}	$H_3O^+ / H_{2(g)}$	$O_{2(g)} / H_2O$	ClO_3^- / Cl^-
E^0	$-1,80V$	$-0,63V$	$0,00V$	$1,23V$	$1,45V$

Nom :

Annexe 1

Diagramme potentiel-pH de l'uranium pour $C_{\text{tracé}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$