

Devoir maison 4 – à rendre le 9 janvier 2014 :

Thermodynamique Cinétique chimique

1. A propos de l'uranium

L'uranium, élément radioactif naturel qui tire son nom de la planète Uranus, fut découvert en Allemagne par Martin Heinrich Klaproth en 1789. Cet élément, assez répandu, est notamment présent dans 5 % des minéraux connus et il représente quelques parties par million de la composition de la croûte terrestre. Il est utilisé depuis longtemps par l'homme : il a pu par exemple être employé pendant des siècles comme pigment dans les verres. Cependant, c'est surtout depuis la découverte de la radioactivité à la fin du XIX^{ème} siècle puis la maîtrise par l'homme des réactions nucléaires au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle que l'uranium est devenu un élément stratégique, tant du point de vue économique, politique qu'écologique. Ainsi, aujourd'hui, la réaction nucléaire de fission de l'uranium fournit près de 20 % de la production d'électricité dans le monde. Avec plus de 80 % de son électricité produite par voie nucléaire, la France se situe au premier rang mondial. Cette situation résulte de choix économiques faits dans les années 1970 et a contribué à faire de la France l'un des pays phares dans le domaine de la recherche nucléaire.

Le problème qui suit se propose d'explorer certains aspects de la chimie de l'uranium qui se révèle être l'une des plus riches connues.

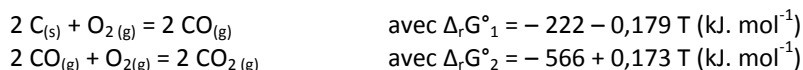
L'uranium fait partie des actinides qui constituent le groupe IIIB de la classification périodique. Il est présent à l'état naturel sous deux formes isotopiques, $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$, dont les abondances sont respectivement 0,72 % et 99,28 %.

L'amont du cycle électronucléaire fait intervenir de nombreuses étapes depuis l'extraction de minerais riches en uranium comme la pechblende $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$, le raffinage de l'uranium, son enrichissement en isotope fissile $^{235}_{92}\text{U}$ et sa conversion en combustible uraninite $\text{UO}_2(\text{s})$.

- I-1** Préciser ce qui distingue les deux isotopes naturels de l'uranium. Peut-on les différencier de part leurs propriétés chimiques ?
- I-2** Donner la configuration électronique de l'uranium prévue d'après la règle empirique de Klechkowski. En déduire le nombre d'électrons de valence. Justifier pourquoi l'uranium est fréquemment rencontré au nombre d'oxydation +VI.
- I-3** Les oxydes d'uranium considérés par la suite sont : $\text{UO}_2(\text{s})$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ et $\text{UO}_3(\text{s})$. Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans chacun de ces oxydes ? On considèrera $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ comme un oxyde mixte décrit à partir des deux autres, dont on précisera les proportions.
- I-4** A partir des données thermodynamiques fournies, calculer les droites d'Ellingham relatives aux couples $\text{UO}_3(\text{s})/\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})/\text{UO}_2(\text{s})$ et $\text{UO}_2(\text{s})/\text{U}(\text{s})$ en rapportant les bilans à une mole de dioxygène. Reproduire sur la copie l'allure du diagramme fourni en **annexe** en indiquant les domaines d'existence de chaque phase solide.
- I-5** Déduire graphiquement ce qui se passe, en fonction de la température, si on chauffe de l'uraninite $\text{UO}_2(\text{s})$ sous une pression de dioxygène de 1 bar jusqu'à 1100 K.
- I-6** On envisage la possibilité de réduire les oxydes d'uranium par le dihydrogène. Le dihydrogène peut être produit par conversion du méthane selon la réaction :
- $$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{avec } \Delta_r G^\circ = 206 - 0,227 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$
- Partant d'un mélange équimolaire de $\text{CH}_4(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, calculer la proportion η de méthane transformée à l'équilibre pour $T = 1000 \text{ K}$ sous une pression P de 1 bar.
- I-7** Calculer la droite d'Ellingham relative au couple $\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$. La placer sur le diagramme reproduit à la question I-4. En déduire la phase solide obtenue à l'équilibre quand on soumet $\text{UO}_3(\text{s})$ à un mélange $\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ tel que $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ en excès à 1000 K. Pourquoi la pression partielle de dioxygène n'est-elle alors pas quelconque ?

I-8 Ecrire l'équation de réduction de l'uraninite $\text{UO}_{2(s)}$ en uranium métal. Donner l'expression de l'affinité chimique et en déduire quelle doit être la pression maximale de vapeur d'eau contenue dans le dihydrogène à une pression partielle $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ à 1000 K pour permettre cette réduction. Est-ce réalisable ?

I-9 On souhaite comparer le pouvoir réducteur du dihydrogène à ceux du carbone graphite et du monoxyde de carbone. On rappelle :



Justifier le signe des pentes des droites d'Ellingham correspondant aux équilibres précédents. Construire sur **la feuille de papier millimétré fournie**, le diagramme d'Ellingham relatif aux espèces $\text{C}_{(s)}$, $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$ à partir des données précédentes sur le domaine de température $[900 \text{ K} ; 1100 \text{ K}]$. Préciser les domaines de prédominance et les couples à considérer en fonction de la température.

I-10 Reporter sur le diagramme précédent les données relatives au couple $\text{H}_2\text{O}_{(g)} / \text{H}_{2(g)}$ étudié à la question I-7. Utiliser ce diagramme pour comparer le pouvoir réducteur du dihydrogène à ceux du carbone graphite et du monoxyde de carbone.

Est-ce que le carbone graphite ou le monoxyde de carbone présenterait un intérêt supplémentaire au dihydrogène quant aux possibilités de réduction des oxydes d'uranium ? Leurs voyez-vous un inconvénient ?

DONNEES

Masses molaires atomiques : O : $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; U : $238,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau à 298 K : $1,00 \text{ kg.dm}^{-3}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1} et entropies molaires standard S_m° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à 298 K :

Composés	$\text{U}_{(s)}$	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$	$\text{UO}_{3(s)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{C}_{(s)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$	0	-1085	-3575	-1224	0	-242	0	0	-111	-394
S_m°	50	78	283	97	131	189	205	6	198	214

Potentils redox standard à 298 K :

Couple	$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$	$\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$	$\text{UO}_2^+/\text{U}^{4+}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$
$E^\circ(\text{V})$	0,28	0,19	0,37	1,23	0

Constante à 298 K : $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$

Autoprotolyse de l'eau à 298 K : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $pK_e = 14$

2. Cinétique chimique : boire ou conduire...

Ce problème traite de la cinétique de dégradation de l'alcool dans l'organisme et de la détection d'alcool dans l'air expiré. Les différentes parties sont largement indépendantes. Un homme boit 66 cL d'une bière forte. L'objet des trois premières parties sera de savoir combien de temps il devra attendre avant de reprendre sa voiture sachant qu'en France, il n'est autorisé à conduire que si la teneur en alcool de son sang est inférieure à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

La cinétique de décomposition de l'alcool se fait en deux phases et peut être modélisée de la façon suivante :

- 1^{ère} phase : passage de l'alcool à travers la paroi stomacale dans le sang.
- 2^{ème} phase : oxydation de l'alcool dans le sang.

Nous allons étudier successivement ces deux phases avant d'en tirer les conclusions quant aux conseils à donner à notre automobiliste.

I- Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale

La réaction peut se modéliser de la façon suivante : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{estomac})} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{sang})}$

On adopte les conventions suivantes :

- l'estomac est considéré comme un milieu réactionnel de volume constant V_1 égal pour chaque expérience au volume d'alcool absorbé.

- on note $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{estomac}} = C_1 = C_0 - x$; (C_0 étant la concentration initiale, c'est à dire au moment de l'absorption)

On réalise l'expérience suivante : un homme boit 250 mL d'un apéritif contenant 1 mole d'éthanol. On mesure la concentration C_1 de l'éthanol dans l'estomac en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

t en min	0	1,73	2,8	5,5	18	22
C_1 en mol.L^{-1}	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

- I-1 Définir la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac. Cette vitesse sera notée v_1 .
- I-2 Montrer que v_1 suit une loi cinétique d'ordre 1. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 .
- I-3 Le sang et les autres liquides contenus dans le corps seront considérés comme un milieu réactionnel unique, dénommé « sang », de volume $V_2 = 40 \text{ L}$ constant pour toutes les expériences. Calculer la concentration C_2 de l'alcool dans le sang à $t = 18 \text{ min}$ dans le cas où on admet qu'aucune oxydation de l'alcool ne s'est encore produite.
- I-4 Démontrer la relation existant entre la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac et la vitesse d'apparition, notée v , de l'alcool dans le sang en fonction de V_1 et V_2 .

II- Oxydation de l'alcool dans le sang

On injecte directement une certaine quantité d'alcool dans le sang et on détermine la concentration en fonction du temps. (on suppose que l'injection est instantanée et que la concentration de l'alcool dans le sang est uniforme)

t en min	0	120	240	360	480	600	720
C_2 en mol.L^{-1}	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-2}$	0

- II-1 Définir la vitesse d'oxydation de l'alcool dans le sang. Cette vitesse sera notée v_2 .
- II-2 Montrer que l'oxydation suit une loi cinétique d'ordre 0. Déterminer k_2 (avec son unité !)

III- Boire ou conduire ...

Pour déterminer le temps que la personne devra attendre avant de conduire, on est amené à étudier le phénomène absorption-oxydation de l'alcool dans son ensemble. On fait alors l'hypothèse simplificatrice que les lois de vitesse démontrées séparément restent valables.

III-1 Calculer la concentration maximale, en mol.L^{-1} , tolérée en France de l'alcool dans le sang. (La masse molaire de l'éthanol vaut 46 g.mol^{-1} , et le taux maximal d'alcoolémie est fixé à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$).

III-2 Exprimer la vitesse d'apparition de l'alcool dans le sang, dC_2/dt , en fonction des vitesses v et v_2 puis en fonction de la concentration C_1 de l'alcool dans l'estomac au temps t , des constantes k_1 et k_2 , des volumes V_1 et V_2 .

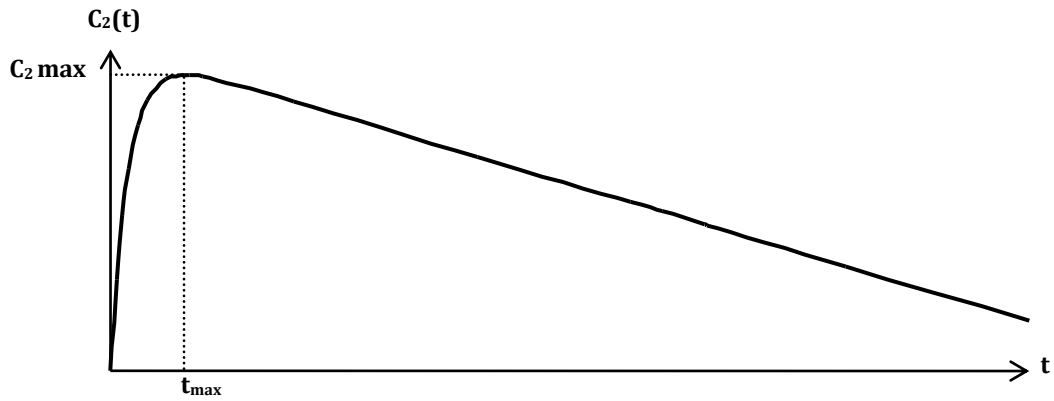
III-3 En déduire que $C_2 = \frac{C_0 V_1}{V_2} (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$.

En buvant ses 2 bières à 8%, l'homme absorbe 66 cL et 0,9 mol d'alcool.

III-4-a Déterminer l'instant t_{\max} pour lequel la concentration en éthanol est maximale dans le sang.

III-4-b Calculer cette concentration. Peut-il conduire ?

III-4-c Le tracé de la courbe $C_2(t)$ a l'allure suivante :



On remarquera qu'au-delà de t_{\max} la courbe peut s'apparenter à une droite. Quelle est la pente de cette droite ? En déduire le temps au bout duquel l'homme pourra reprendre sa voiture.

