

Contrôle continu final de thermochimie (2h00)**Chim 2A**

Calculatrice autorisée

Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation

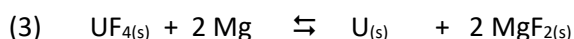
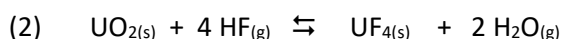
Toute réponse doit être convenablement justifiée

Données :*Entropies absolues molaires standards des corps purs à 25°C*

corps pur	UO _{3(s)}	H _{2(g)}	UO _{2(s)}	H _{2O(g)}	HF _(g)	UF _{4(s)}	U _(s)
S°(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	98,6	130,6	77,8	188,8	173,5	151,1	50,3

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ *Pour la réaction (1) à 25°C : $\Delta_r H^\circ_{25}(1) = -108 \text{ kJ.mol}^{-1}$* *Masse molaire de UO_{2(s)} : 270 g.mol^{-1}* *Températures de changement d'état : $T_{\text{fusion}}(\text{Mg}) = 651^\circ\text{C}$ et $T_{\text{ébullition}}(\text{Mg}) = 1107^\circ\text{C}$* **Métallurgie**

On peut représenter de manière simplifiée le procédé d'élaboration de l'uranium dans un réacteur par les trois réactions suivantes, réalisées chacune sous une pression de 1 bar.



On admettra dans la suite que les variations d'entropie molaire standard et d'enthalpie molaire standard des réactions étudiées sont constantes dans les domaines de températures considérés.

1. La réaction de UO_{2(s)} avec HF_(g) dégage de l'eau gazeuse et l'on pourrait craindre que l'accumulation de cette eau dans le réacteur ne favorise pas la réaction de UO_{3(s)} avec H_{2(g)}. Expliquer pourquoi.

2. On étudie l'équilibre (1).

2.a. Calculer la variation d'enthalpie libre molaire standard $\Delta_r G^\circ_{25}(1)$ de l'équilibre (1) à 25°C.

2.b. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K_{25}(1)$ à 25°C. Conclure quant à l'avancement de la réaction dans le sens direct.

2.c. Etablir l'expression de la variation d'enthalpie libre molaire standard $\Delta_r G^\circ_T(1)$ sous forme d'une fonction affine de la température T (T étant une température quelconque). Tracer l'allure de la courbe $\Delta_r G^\circ_T(1) = f(T)$ pour des températures comprises entre 0 K et 1000 K. Que déduire de la spontanéité de la réaction (1) ?

2.d. A l'aide de la courbe tracée question **2.c** comparer $\Delta_r G^\circ_T(1)$ et $\Delta_r G^\circ_{25}(1)$ lorsque $T > 25^\circ\text{C}$ dans le réacteur. Comparer alors les constantes d'équilibre $K_T(1)$ et $K_{25}(1)$. La réaction (1) dans le sens direct est-elle toujours totale quand $T > 25^\circ\text{C}$?

3. En 1949, Domange et Wohlhuter ont étudié l'équilibre (2) entre 200 °C et 600 °C (on considérera que ces températures forment un petit intervalle de températures) et ont tracé la courbe $\ln(K_T(2))$ en fonction de $1/T$ (en K^{-1}). Ils ont obtenu une droite dont la valeur de la pente est 16670.

3.a. Rappeler la loi de Van't Hoff. En déduire la relation entre $\ln(K_T(2))$ et $1/T$.

3.b. Expliquer pourquoi la valeur de la variation d'enthalpie molaire standard $\Delta_r H^\circ_{25}(2)$ vaut environ $-138,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.c. La réaction (2) dans le sens direct est-elle exothermique ou endothermique ? Est-ce un critère favorable pour la spontanéité de la réaction ?

3.d. Expliquer si la réaction (2) est favorisée dans le sens direct grâce à une élévation ou grâce à un abaissement de température.

3.e. Calculer la variation d'entropie molaire standard $\Delta_r S^\circ_{25}(2)$ à 25°C. Pouvait-on prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ_{25}(2)$? Est-ce un critère favorable pour la spontanéité de la réaction ?

4. On réalise la réaction (2) dans une enceinte initialement vide dans laquelle on introduit successivement :

- une masse donnée d' $\text{UO}_{2(s)}$

- $\text{HF}_{(g)}$ sous pression (en l'absence de tout autre gaz)

L'enceinte est ensuite fermée et la pression évolue sous l'effet de la réaction, la température restant constante. Soit P_i la pression initiale d' $\text{HF}_{(g)}$ et x l'avancement de la réaction à un instant t.

On se place dans les conditions initiales suivantes :

température : 227 °C, pression : $P_i = 1 \text{ bar}$, volume de l'enceinte : $8,30 \text{ m}^3$; masse initiale d' $\text{UO}_{2(s)}$: 8,00 kg.

4.a. Calculer les quantités de matière initiales de $\text{HF}_{(g)}$ et d' $\text{UO}_{2(s)}$.

4.b. Recopier puis compléter le tableau d'avancement suivant en indiquant les quantités de matière de chaque composé.

	$\text{UO}_{2(s)} + 4 \text{HF}_{(g)} \rightleftharpoons \text{UF}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$				Total GAZ
x = 0 mol					
x ≠ 0 mol					
Pression					

4.c. Ecrire l'expression littérale de la loi des gaz parfaits pour x = 0 mol puis pour x ≠ 0 mol. En déduire la relation entre la pression totale P_T , l'avancement de la réaction x et la pression initiale P_i .

4.d. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre $K_{227}(2)$ en fonction des activités des composés puis en déduire son expression en fonction de l'avancement de la réaction x.

4.e. On réalisera les calculs suivants en considérant que $K_{227}(2) = \frac{160000 \cdot x^2}{(200 - 4 \cdot x)^4}$. Dans les conditions expérimentales,

on trouve que 140 moles de $\text{HF}_{(g)}$ sont dissociées quand l'équilibre est atteint. Calculer la valeur de la constante d'équilibre $K_{227}(2)$ à partir de la relation donnée. La réaction (2) est-elle totale dans le sens direct ? Et dans le sens indirect ?