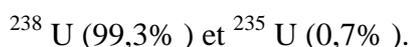


### ***Problème III : L'uranium***

Un élément combustible nucléaire comprend deux parties : une gaine et le combustible nucléaire lui-même. Le combustible est le plus souvent l'uranium (métal ou alliage d'uranium) ou encore le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$ , poudre brun foncé mise sous forme de comprimé.

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique  $Z = 92$ , appartenant au groupe des actinides du tableau des éléments. L'actinium ( $Z = 89$ ) est situé en dessous du lanthane (colonne IIIa). L'uranium se présente dans l'écorce terrestre principalement sous forme de deux isotopes, radioactifs :



L'uranium est extrait d'un minerai, à faible teneur, contenant l'uranium sous forme  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Généralement le minerai est attaqué à l'acide sulfurique en présence d'un oxydant fort, le chlorate de potassium. Après diverses opérations de purification, on obtient une solution aqueuse concentrée de nitrate d'uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). Puis le trioxyde d'uranium  $\text{UO}_3$ , solide orange, est préparé par précipitation du nitrate, suivie d'une calcination. L'élaboration de l'uranium comprend ensuite deux phases, la préparation du tétra fluorure  $\text{UF}_4$ , suivie de la réduction en métal.

Pour mieux comprendre les étapes précédentes, on se propose, après avoir examiné quelques propriétés structurales, d'étudier les domaines de stabilité des espèces contenant de l'uranium en solution aqueuse, de détailler et analyser les étapes de préparation du métal.

#### **A - Cristallographie**

L'uranium possède trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion ( $1132^\circ\text{C}$ ). La phase  $\alpha$  apparaît pour  $t < 668^\circ\text{C}$ . La phase  $\beta$  existe entre  $668^\circ\text{C}$  et  $775^\circ\text{C}$ . La phase  $\gamma$  est de structure cubique centré pour  $775^\circ\text{C} < t < 1132^\circ\text{C}$ . A l'aide des données ci-après on demande de préciser quelques caractéristiques structurales de la phase  $\gamma$ .

**Données (à 1% près) :**

- Masse molaire de l'uranium :  $M = 238 \text{ g mol}^{-1}$
- $a = 350 \text{ pm}$

1- Dessiner une maille conventionnelle du réseau cristallin associé à cette phase. Quelle est la relation qui lie le côté  $a$  de la maille usuelle et le rayon atomique  $R$  de l'uranium ? Calculer le rayon atomique de l'uranium dans cette structure (2 chiffres significatifs suffisent).

## Problème

- 2- Calculer le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité.
- 3- Calculer la masse volumique de l'uranium (2 chiffres significatifs suffisent).
- 4- Déterminer la configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental.

Expliquer pourquoi on trouve fréquemment l'uranium au degré d'oxydation +VI.

D'autres éléments donnent aussi des composés stables au degré +VI : parmi ceux-ci, on trouve :

- le soufre. Donner le numéro atomique du soufre et sa configuration électronique sachant qu'il donne des composés stables au degré d'oxydation +VI et qu'il se situe dans la classification périodique entre le néon (Ne, Z=10) et l'argon (Ar, Z=18) ;
- les éléments de transition de la colonne 6 : chrome, molybdène, tungstène. Expliquer pourquoi ces éléments donnent des composés stables au degré +VI, en traitant uniquement le cas du chrome (Cr, Z=24).

Citer une cause possible à l'origine des différences observées entre les rayons métalliques de certains éléments de la colonne 6 et celui, calculé en 1, de l'uranium, de numéro atomique Z = 92 :

Elément	Chrome (Cr, Z=24)	Molybdène (Mo, Z=42)
rayon métallique (pm)	129	139

### B - L'uranium en solution aqueuse.

On donne ci-dessous les potentiels redox standard (à pH = 0 et à 25°C) des principaux couples de l'uranium. Les indices (s) et (aq) désignent respectivement les espèces en phase solide et en solution aqueuse.

Couple redox	$U_{(s)} / U^{3+}_{(aq)}$	$U^{3+}_{(aq)} / U^{4+}_{(aq)}$	$U^{4+}_{(aq)} / UO_2^+_{(aq)}$	$UO_2^+_{(aq)} / UO_2^{2+}_{(aq)}$
$E^\circ$ (V)	- 1,8	- 0,63	+ 0,60	+0,05

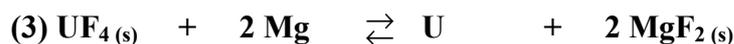
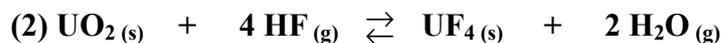
- 5- Donner le degré d'oxydation n de l'uranium dans chacune des espèces indiquées.
- 6- Calculer les potentiels redox standard  $E_n^\circ$ , n étant le degré d'oxydation de l'uranium dans l'espèce considérée en solution aqueuse, pour les trois couples suivants :  
 couple  $U_{(s)} / U^{4+}_{(aq)}$  ; couple  $U_{(s)} / UO_2^+_{(aq)}$  ; couple  $U_{(s)} / UO_2^{2+}_{(aq)}$ .
- 7- Construire un diagramme avec en ordonnée le produit  $n \cdot E_n^\circ$  et en abscisse n. Placer sur ce diagramme les points représentatifs des différentes espèces considérées, et tracer le diagramme (appelé diagramme de FROST) en joignant les points représentatifs.

## Problème

- 8- Montrer que la pente du segment reliant les points d'abscisses  $n = 4$  et  $n = 6$  représente le potentiel standard du couple  $U^{4+}_{(aq)} / UO_2^{2+}_{(aq)}$ .
- 9- En déduire que, d'après le diagramme, l'espèce  $UO_2^+$  n'est pas stable en solution aqueuse.
- 10- En milieu acide,  $UO_2^+$  subit une dismutation.  
 Ecrire les demi-réactions redox et la réaction de dismutation.  
 Définir et calculer l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre de cette dismutation.  
 Peut-on dire que la réaction de dismutation est quantitative ?
- 11- Justifier qualitativement le choix des conditions d'attaque du minerai, précisées en introduction de l'énoncé, et expliquer pourquoi on obtient l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$  en fin de traitement.

**C - Métallurgie**

On décrit maintenant un procédé d'obtention de l'uranium à partir de son trioxyde par plusieurs réactions. On négligera pour simplifier les réactions faisant intervenir notamment le composé intermédiaire  $U_3O_8$  (s). On peut ainsi schématiquement représenter le procédé d'élaboration de l'uranium par les trois réactions suivantes, réalisées chacune sous une pression de 1 bar, mais dans des fours différents. L'indice (g) se rapporte à une espèce en phase gazeuse.


**Etude de la réaction de formation de  $UO_2$ .**

En fait la première étape du procédé décrit ci-dessus (P1) peut se dérouler autrement :

La réaction (1) de réduction par l'hydrogène de  $UO_3$  peut être remplacée par une étape réactionnelle, à l'abri de l'air, sous une pression de 1 bar, faisant intervenir de l'ammoniac  $NH_3$  gazeux envoyé sur  $UO_3$  à relativement basse température, pour donner directement  $UO_2$ . Dans le même four, et avec la même pression, on envoie ensuite le réactif HF pour obtenir  $UF_4$  à 98 %, qualité requise pour l'étape (3), ou encore pour un autre traitement, la fluoration étant alors destinée à préparer  $UF_6$  servant à enrichir en  $^{235}U$  le combustible.

- 12- Comparer qualitativement les intérêts présentés par les deux procédés.

**Etude de la réaction de formation de UF<sub>4</sub>.**

Dans la plupart des pays, le fluorure servant à préparer l'uranium métallique destiné aux piles est préparé actuellement à partir de l'oxyde UO<sub>2</sub> et de l'acide fluorhydrique.

- 13 La réaction de UO<sub>2</sub> avec HF dégage de l'eau et l'on pourrait craindre que l'accumulation de cette eau dans le réacteur ne déplace l'équilibre (1) vers UO<sub>3</sub> : montrer qu'il n'en est rien et que l'on peut considérer l'équilibre (2) comme indépendant du premier.
- 14- On admet dans la suite que les variations d'entropie standard et d'enthalpie standard liées à la réaction 2 sont constantes dans le domaine de température étudié.

Dans quel type de diagramme cette approximation est-elle utilisée ?

- 15- Définir et expliquer en 50 mots maximum ce que signifie la variance d'un système.  
Calculer la variance du système à l'équilibre constitué des espèces chimiques intervenant dans l'équilibre 2, et interpréter le résultat.
- 16- Calculer, d'après les données thermodynamiques, les variations d'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_2$  et d'entropie standard  $\Delta_r S^\circ_2$ . La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?  
D'après les lois de Le Chatelier et sans calcul, indiquer si la réaction (2) est favorisée dans le sens souhaité par une élévation ou un abaissement de la température.  
Donner la signification physique du signe de l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ_2$ .

**Données :** entropie standard et enthalpie standard de formation des corps à 25°C.

*Ce tableau contient plus de données que nécessaire, il appartient au candidat de choisir les données utiles.*

	UO <sub>3</sub> (s)	H <sub>2</sub> (g)	UO <sub>2</sub> (s)	H <sub>2</sub> O (g)	HF (g)	UF <sub>4</sub> (s)	U (s)
S° (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	98,6	130,6	77,8	188,8	173,5	151,1	50,3
$\Delta H^\circ_f$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-1264		-1130	-242	-269	-1854	

On rappelle que la constante des gaz parfaits a pour valeur approximative :

$$R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \text{ .mol}^{-1}$$

- 17- DOMANGE ET WOHLHUTER ont étudié l'équilibre (2) entre 200 °C et 600 °C et tracé la courbe  $\ln(K_2)$  en fonction de  $1/T$  (K). Ils ont obtenu une droite dont la pente vaut  $16670 \text{ K}^{-1}$ .  
Indiquer la relation entre  $\ln(K_2)$  et  $1/T$  en précisant quelles hypothèses sont faites.  
En déduire la valeur de la variation d'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_2$ .  
Comparer cette valeur avec celle obtenue à partir des tables thermodynamiques.

**18-** Donner la relation donnant la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_2$  en fonction de la température pour la réaction (2).

Calculer la température d'inversion de cette réaction, définie comme la température pour laquelle la constante d'équilibre  $K_2$  vaut 1. Calculer numériquement  $\Delta_r G^\circ_2$  pour  $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Que peut-on en conclure ?

**19.**

**19a-**Prévoir en justifiant par un calcul adéquat :

- l'effet sur l'équilibre (2) de la pression totale imposée sur le mélange réactionnel (ne contenant que HF et  $\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- l'effet sur l'équilibre d'une augmentation de la pression initiale en HF  $P_i$

On réalise la réaction (2) dans une enceinte dans laquelle on introduit successivement :

- une masse donnée d' $\text{UO}_2$  ;
- HF sous pression (en l'absence de tout autre gaz)

L'enceinte est ensuite fermée et la pression évolue sous l'effet de la réaction, mais la température reste constante. Soit  $P_i$  la pression initiale d'HF et  $\alpha$  la fraction d'HF ayant réagi lorsque l'équilibre est atteint.

**19b.**Exprimer les pressions de HF ( $P_{\text{HF}}$ ), d'eau ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et la pression totale  $P$  en fonction de  $P_i$  et  $\alpha$ .

**19c.** Exprimer la relation qui donne  $K_2$  en fonction de  $\alpha$  et en déduire la relation explicite donnant  $\alpha$  en fonction de  $K_2$  et  $P_i$ .

**19d.** Les variations de la fonction  $f(x) = 1 + x - [(1+x)^2 - 1]^{1/2}$  sont données sur la courbe 1 : quel est l'effet de l'augmentation de la pression initiale en HF  $P_i$  sur l'équilibre final ?

L'analyse quantitative confirme t-elle la prévision qualitative sur l'effet de  $P_i$  faite au début de la question ?

**20-** On se place dans les conditions initiales suivantes : Température :  $227 \text{ }^\circ\text{C}$ , Pression :  $P_i = 1 \text{ bar}$ , Volume de l'enceinte :  $8,30 \text{ m}^3$  (la quantité d'HF initiale est donc de 200 moles). La masse initiale d' $\text{UO}_2$  est de : 8,00 kg (environ 30 moles).

**20a.** Dans ces conditions, la valeur de la constante  $K_2$  est proche de 12,6 et la valeur correspondante de  $\alpha$  à l'équilibre de la réaction 2 est proche de 0,7 : montrer qu'il y a rupture d'équilibre.

La température est maintenue constante et tout échange de matière avec l'extérieur est impossible (réacteur fermé) : donner les caractéristiques suivantes du système délimité par la paroi interne du réacteur en fin de réaction :

Problème

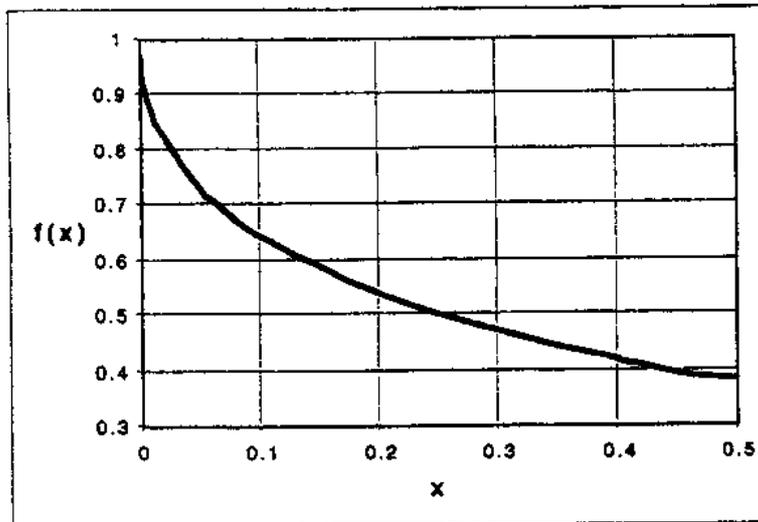
- quantités de matière de tous les constituants ;
- pressions partielles des constituants gazeux ;
- pression totale ;
- variance

**20b.** On refroidit le mélange réactionnel pour l'amener à température ambiante avant déchargement : cela influe-t-il sur :

- les quantités de matière ;
- les pressions partielles

**20c.** Proposer une justification industrielle aux conditions (température, pression, quantités de matière) décrites dans cette question 20.

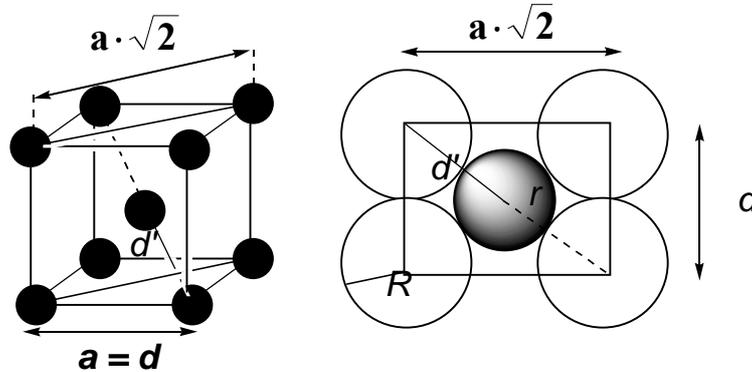
Courbe 1 : variations de la fonction  $f(x) = 1 + x - [(1+x)^2 - 1]^{1/2}$  :



### Correction

#### A - Cristallographie

1- La maille conventionnelle du réseau cristallin cubique centré est :



Structure cubique simple

$$4 R = a \sqrt{3} = 152 \text{ pm}$$

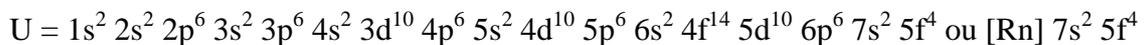
2- Il y a dans cette maille :

- 2 atomes par maille ( $8 \times \frac{1}{8} + 1$ ) ;
- coordinence de 8;
- **compacité**  $C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$

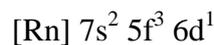
3- La masse volumique vaut :

$$\rho = \frac{2 \cdot M_U}{N_A \cdot a^3} = \frac{2 \times 238 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23} \times (350 \cdot 10^{-12})^3} = 18,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4- La configuration électronique de l'uranium attendue est :



Comme il s'agit d'un actinide (élément de transition), la configuration est :



On en déduit que le principal nombre d'oxydation de l'uranium est de +VI.

Les configurations électroniques des autres éléments sont :

- $S = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  ;
- $\text{Cr} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$  attendue, la réelle  $\text{Cr} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$   
car une sous-couche d à moitié remplie est à caractère stabilisant (spin maximal)

Problème

On en déduit que le nombre d'oxydation maximale du chrome est de VI.

Le rayon atomique est lié au rayon de l'orbitale atomique, occupée par les électrons de valence.

Or ce rayon vaut :

$$\rho_{OA} = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z_{eff}}$$

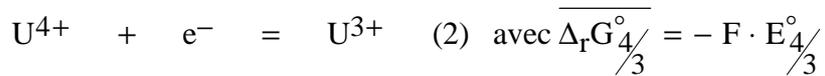
Dans une colonne,  $Z_{eff}$  est à peu près constant, alors que  $n$  augmente quand on se déplace de haut en bas de la colonne. On en déduit donc que le rayon de l'orbitale atomique augmente de haut en bas d'une colonne, ce qui correspond bien à l'observation des mesures expérimentales.

**B - L'uranium en solution aqueuse.**

5- Les nombres d'oxydation de l'uranium dans les structures suivantes sont :

	$U_{(s)}$	$U^{3+}_{(aq)}$	$U^{4+}_{(aq)}$	$UO_2^+_{(aq)}$	$UO_2^{2+}_{(aq)}$
n.o	0	+ III	+ IV	+ V	+ VI

6- Les potentiels standard des couples se calculent :



avec (1) = (2) + (3), on en déduit :

$$\overline{\Delta_r G_4^\circ} = \overline{\Delta_r G_{4/3}^\circ} + \overline{\Delta_r G_3^\circ}$$

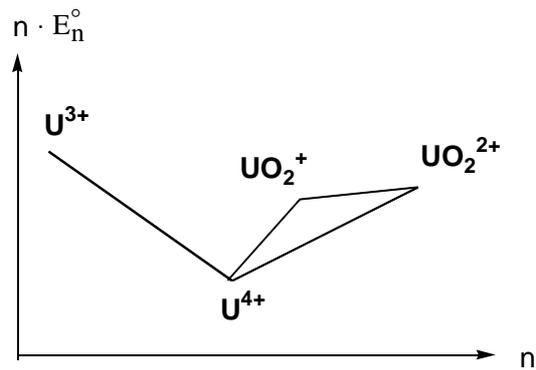
$$\text{soit } E_4^\circ = \frac{3 \cdot E_3^\circ + E_{4/3}^\circ}{4} = -1,51 \text{ V}$$

On en déduit de même :

$$E_5^\circ = -1,08 \text{ V} ; E_6^\circ = -0,89 \text{ V}$$

7- D'où :

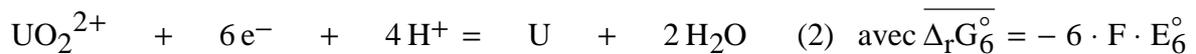
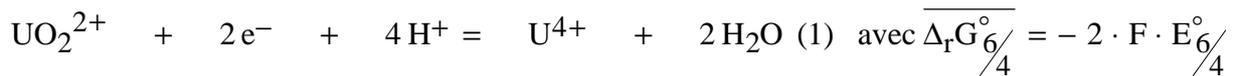
n	3	4	5	6
$n \cdot E_n^\circ$	-5,4	-6	-5,4	-5,35


 Diuagramme  $n \cdot E_n^\circ(n)$ 

8- La pente a une valeur :

$$nE_{6/4}^\circ = \frac{6 \cdot E_6^\circ - 4 \cdot E_4^\circ}{2}$$

Ce résultat se retrouve à partir :



$$\text{avec } (1) = (2) - (3)$$

$$\text{soit } \overline{\Delta_r G_{6/4}^\circ} = \overline{\Delta_r G_6^\circ} - \overline{\Delta_r G_4^\circ}$$

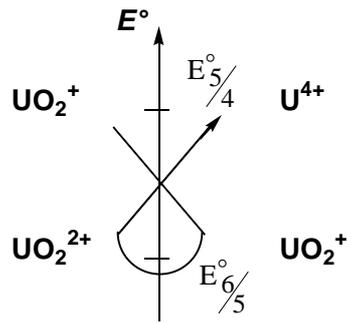
$$\text{soit } -2 \cdot F \cdot E_{6/4}^\circ = -6 \cdot F \cdot E_6^\circ + 4 \cdot F \cdot E_4^\circ$$

9- La constante de l'équilibre de dismutation vaut :

$$\log K^\circ = \frac{E_{5/4}^\circ - E_{6/5}^\circ}{0,06} = 9,2$$

10- La dismutation de U(V) en U(IV) et U(VI) est totale :





11- En milieu acide, l'uranium est oxydé en U(VI), sans qu'il y ait précipitation de U(VI).

### C - Métallurgie

12- L'avantage du 2<sup>nd</sup> procédé est de pouvoir être mené dans le même four.

13- En milieu réducteur, présence d'ammoniac, NH<sub>3</sub>, il est possible d'avoir une oxydation de UO<sub>2</sub> en UO<sub>3</sub> car l'ammoniac est source de dihydrogène selon l'équilibre :



14- Dans le tracé des diagrammes, on utilise cette approximation, en considérant que dans le domaine de température considéré, l'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température :

$$\frac{d \Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ \quad \text{et} \quad \frac{d \Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} \quad \text{Loi de Kirchoff}$$

avec  $\Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i \cdot C_{p_i}^\circ$  *Capacité calorifique à pression constante standard de réaction*

$\nu_i$  coefficient stœchiométrique algébrique de la réaction considérée

Lorsque la capacité standard de réaction est très faible, on néglige l'influence de la température sur l'enthalpie et l'entropie standard de réaction.

15- La variance est de 2. A pression fixée, il faut fixer la température pour déterminer l'état d'équilibre.

16- L'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont négatives. La réaction est donc exothermique (dégagement de chaleur) et s'accompagne d'une diminution du nombre de moles de constituants gazeux, d'où une diminution du désordre, c'est-à-dire une diminution d'entropie (fonction liée au "désordre".

$$\Delta_r H^\circ = -132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

une augmentation de température déplacera l'équilibre dans le sens endothermique,

c'est-à-dire le sens indirect (consommation de  $\text{UF}_4$ )

$$\text{et } \Delta_r S^\circ = -243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17- D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$$

donc après intégration en considérant que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température (approximation d'Ellingham) :

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T} + \text{Cste}$$

En traçant  $\ln K^\circ$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , on trouve une droite de pente  $\Delta_r H^\circ = -138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit

une valeur à 4% de la précédente valeur d'enthalpie standard de réaction.

18- L'enthalpie libre standard de réaction vaut :

$$\Delta_r G^\circ = -132 + 0,243 \cdot T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La température d'inversion se détermine en annulant l'enthalpie libre standard, d'où :

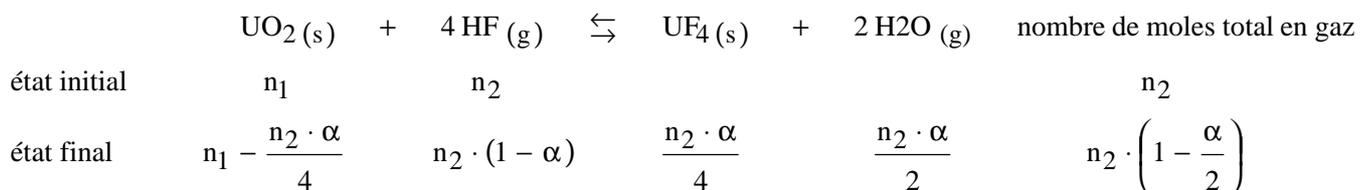
$$T_i = \frac{132}{0,243} = 543 \text{ K}$$

- lorsque la température est supérieure à  $T_i$ ,  $\Delta_r G^\circ > 0$ , la constante d'équilibre  $K^\circ < 1$  ;
- lorsque la température est inférieure à  $T_i$ ,  $\Delta_r G^\circ < 0$ , la constante d'équilibre  $K^\circ > 1$

$$\text{car } K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

19- Lorsque la pression augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, c'est-à-dire ici, la consommation d'acide fluohydrique :

Le bilan de matière conduit à :



avec la pression initiale de  $P_1 = n_2 \cdot \frac{R \cdot T}{V}$  et donc à l'état final, on obtient :

$$P_{\text{HF}} = P_1 \cdot (1 - \alpha)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_i \cdot \frac{\alpha}{2} \quad \text{et} \quad P_{\text{total}} = P_i \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{HF}}}{P^\circ}\right)^4} = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{HF}})^4} \cdot (P^\circ)^2 = \left(\frac{P^\circ}{P_i}\right)^2 \cdot \frac{(\alpha/2)^2}{(1-\alpha)^4}$$

$$\text{soit } 2 \cdot \left(\frac{P^\circ}{P_i}\right) \cdot \sqrt{K^\circ} \cdot \alpha^2 - \left(1 + 4 \cdot \left(\frac{P^\circ}{P_i}\right) \cdot \sqrt{K^\circ}\right) \cdot \alpha + 2 \cdot \left(\frac{P^\circ}{P_i}\right) \cdot \sqrt{K^\circ} = 0$$

$$\text{en notant } A = 2 \cdot \left(\frac{P^\circ}{P_i}\right) \cdot \sqrt{K^\circ}, \text{ on a :}$$

$$\alpha = 1 + \frac{1}{2 \cdot A} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{1}{2 \cdot A}\right)^2 - 1}$$

$$\text{et en notant } x = \frac{1}{2 \cdot A}, \text{ il vient :}$$

$$\alpha = 1 + x \pm \sqrt{(1+x)^2 - 1}$$

Comme  $\alpha < 1$ , on prend comme valeur :  $\alpha = 1 + x - \sqrt{(1+x)^2 - 1}$

D'après les variations de la fonctions, on constate que lorsque  $P_i$  augmente, c'est-à-dire  $x$  diminue,  $\alpha$  augmente, ce qui est conforme aux prévisions prévues par l'application de la loi de Le Chatelier.

**20-** On se place en large excès d'acide fluorhydrique, HF, à l'équilibre  $\alpha$  étant proche de 0,7 :

	$\text{UO}_2(\text{s})$	+	$4 \text{ HF}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{UF}_4(\text{s})$	+	$2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$
état initial	30		200				
état final	$30 - \frac{200 \cdot 0,7}{4}$		$200 \cdot (1 - 0,7)$		$\frac{200 \cdot 0,7}{4}$		$\frac{200 \cdot 0,7}{2}$
soit	- 5		60		35		70

Ce résultat est impossible, on conclut qu'il y a rupture d'équilibre, tout l'oxyde d'uranium étant consommé par l'excès d'acide fluorhydrique HF.

Lors de la rupture d'équilibre, les quantités de matière sont sans influence. Elles influent simplement sur la pression initiale, l'oxyde d'uranium étant une espèce limitante.