Задача 9-5

В 2020 году исполнилось 75 лет атомной промышленности России. Основной используемый в качестве ядерного топлива элемент — это уран, что обусловило бурное развитие в СССР уранодобывающей промышленности.

Расположенное в Забайкальском крае Октябрьское месторождение было разведано в 1967 году и эксплуатируется вплоть до сегодняшнего дня. Современные запасы всего месторождения оцениваются в 9 тыс. тонн урана, рассеянного в породе, сложенной в основном диоритами ($\rho = 2900 \text{ кг/м}^3$). Среднее массовое содержание урана в ней -0.205 %. По оценкам геологов, 60 % урана всего месторождения сосредоточено в залежи О-1, ширина и протяженность которой составляют в среднем около 70 и 450 м соответственно.

1. Приняв среднее содержание урана в залежи О-1 равным среднему по месторождению, рассчитайте вертикальную глубину залежи О-1. Считайте, что залежь имеет форму прямоугольного параллелепипеда и состоит почти полностью из диорита.

За период времени, прошедший с формирования месторождения, в урановой руде установилось вековое равновесие между ураном-235 и рядом

радиоактивных элементов, образующихся при его распаде. Вековое равновесие – это состояние, когда отношение количеств любых двух изотопов в этом ряду равно отношению их периодов полураспада.

В таблице представлены периоды полураспада урана-235 и некоторых изотопов из этого ряда. Содержание изотопа урана-235 в руде составляет 0.72 мольн. % от общего количества урана.

²³⁵ U	²³¹ Th	²³¹ Pa	²²⁷ Ac	²²⁷ Th	²²³ Ra	²¹⁹ Rn	²¹⁵ Po
$7.04 \cdot 10^8$	25.52	32760	21.8	18.68	11.43	3.96	$1.78 \cdot 10^{-3}$
лет	ч	лет	лет	сут	сут	c	c

 Какого изотопа среди представленных в месторождении меньше всего? Рассчитайте общую массу этого изотопа во всем Октябрьском месторождении. Ответ объясните и приведите Ваши расчёты.

Одно из ключевых превращений в промышленной химии урана — реакция UO_2 с газообразным фтороводородом с образованием UF_4 и паров воды. Она предшествует получению гексафторида урана, который используют для разделения его изотопов.

Известны энтальпии следующих реакций (все вещества, для которых не указано агрегатное состояние – твердые).

$$3U_3O_8+16Al o 9U+8Al_2O_3$$
 $\Delta H_1=-2681.2$ кДж/моль $UO_3+2Al o U+Al_2O_3$ $\Delta H_2=-451.9$ кДж/моль $3UO_2+4Al o 3U+2Al_2O_3$ $\Delta H_3=-96.4$ кДж/моль $6UO_3 o 2U_3O_8+O_{2(r.)}$ $\Delta H_4=+193.2$ кДж/моль

- 3. Рассчитайте энтальпию образования UO_2 из простых веществ и изменение энтальпии в реакции $UO_2+4HF_{(r)}\to UF_4+2H_2O_{(r)}$, если энтальпии образования UF_4 , $HF_{(r)}$ и $H_2O_{(r)}$ из простых веществ равны -1864, -273.3, -241.8 кДж/моль, соответственно.
- 4. Для разделения изотопов урана используют газообразный гексафторид урана. Полученный после обогащения образец, содержащий ²³⁵UF₆ и ²³⁸UF₆, имеет плотность на 0.19 % меньше, чем исходный UF₆, в котором соотношение изотопов урана природное. Каковая мольная доля ²³⁵UF₆ в обогащенной смеси?

Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б. К.)

1. Масса урана в залежи O-1: $m_{\rm U,O-1} = 0.6 \cdot 9000 = 5400$ тонн

Общая масса залежи О-1: $m_{\text{O-1}} = m_{\text{U,O-1}} \, / \, 0.00205 = 5400 : 0.00205 = 2.634 \cdot 10^6$ тонн = $2.634 \cdot 10^9$ кг

Объем залежи: $V_{\text{O-1}} = m_{\text{O-1}} / \rho = 2.634 \cdot 10^9 : 2900 = 9.083 \cdot 10^5 \text{ м}^3$

Глубина залежи равна отношению объема к ширине и протяженности:

$$c = V/(ab) = 9.083 \cdot 10^5 : (70 \cdot 450) = 29 \text{ M}.$$

2. Выразим исходя из определения векового равновесия количество *i*-го изотопа через период полураспада и содержание урана-235.

$$\frac{n_i}{n_{235_{\mathrm{II}}}} = \frac{\tau_i}{\tau_{235_{\mathrm{II}}}} \Longrightarrow n_i = \frac{\tau_i n_{235_{\mathrm{U}}}}{\tau_{235_{\mathrm{II}}}}$$

То есть количество данного изотопа прямо пропорционально его периоду полураспада. Тогда меньше всего будет изотопа с наименьшим периодом полураспада, то есть ²¹⁵**Ро**. Рассчитаем его массу.

Количество моль изотопов урана в месторождении:

$$n_{\mathrm{U}}=m_{\mathrm{U}}: M_{\mathrm{U}}=9\cdot 10^9~\Gamma: 238~\Gamma$$
/моль = $3.78\cdot 10^7~\mathrm{моль}$
 $n_{^{235}\mathrm{U}}=0.0072\cdot n_{\mathrm{U}}=0.0072\cdot 3.78\cdot 10^7=2.72\cdot 10^5~\mathrm{моль}$
 $n_{^{235}\mathrm{U}}=\frac{\tau_{^{235}\mathrm{U}}}{\tau_{^{235}\mathrm{U}}}=\frac{1.78\cdot 10^{-3}\cdot 2.72\cdot 10^5}{7.04\cdot 10^8\cdot 365.25\cdot 24\cdot 3600}=2.18\cdot 10^{-14}~\mathrm{моль}$
 $m_{^{235}\mathrm{U}}=2.18\cdot 10^{-14}=4.7\cdot 10^{-12}~\Gamma$

Таким образом, во всем месторождении около **4.7 пикограммов** (!) полония-215.

3. Найдем энтальпию реакции $U + O_2 \rightarrow UO_2$. Для получения этого уравнения реакции комбинированием имеющихся 4-х реакций необходимо взять реакцию, обратную четвертой, т. к. только в ней фигурирует кислород O_2 (с коэффициентом 1, но в правой части).

Кроме того, необходимо взять реакцию, обратную третьей, с коэффициентом 1/3, т. к. только в ней фигурирует UO₂, но с коэффициентом 3 и в левой части.

Вторую реакцию надо взять с коэффициентом 6, т. к. в ее левой части фигурирует 1UO₃, который фигурирует с коэффициентом 6 в правой части после использования реакции 4.

Реакцию, обратную первой, необходимо домножить на 2/3, т. к. коэффициент перед U_3O_8 должен быть 3, а в реакции 1 он равен 2.

Проверим эти соображения непосредственным сложением реакций с соответствующими коэффициентами:

$$2U_{3}O_{8} + O_{2} + U + \frac{2}{3}Al_{2}O_{3} + 6UO_{3} + 12Al + 6U + \frac{16}{3}Al_{2}O_{3} \rightarrow$$

$$\rightarrow 6UO_{3} + UO_{2} + \frac{4}{3}Al + 6U + 6Al_{2}O_{3} + 2U_{3}O_{8} + \frac{32}{3}Al$$

После сокращения: $U + O_2 \rightarrow UO_2$.

Итак,
$$\Delta_f H(\mathbf{UO_2}) = -\Delta H_4 - \frac{1}{3} \Delta H_3 + 6 \Delta H_2 - \frac{2}{3} \Delta H_1 = -1085$$
 кДж/моль.

Энтальпия реакции $UO_2 + 4HF_{(r)} \rightarrow UF_4 + 2H_2O_{(r)}$

$$\Delta_r H = \Delta_f H(\mathrm{UF_4}) + 2 \Delta_f H(\mathrm{H_2O_{(\Gamma)}}) - \Delta_f H(\mathrm{UO_2}) - 4 \Delta_f H(\mathrm{HF_{(\Gamma)}}) \approx -169$$
 кДж/моль.

4. Молярная масса UF₆, полученного из природных источников, равна 352 г/моль, тогда средняя молярная масса смеси 235 UF₆ и 238 UF₆ равна

$$M_{\rm cp} = (1 - 0.0019) \cdot 352 = 351.33$$
 г/моль.

Если мольная доля 235 UF $_6$ с молярной массой 349 г/моль равна x, то мольная доля 238 UF $_6$ с молярной массой 352 г/моль равна 1-x.

$$349 \cdot x + 352(1 - x) = 351.33$$

$$x = 0.222 \approx 22 \%$$
.

Отметим, что такая высокая степень обогащения не используется в реакторах АЭС, но используется в некоторых исследовательских реакторах.

Система оценивания:

1	Расчет массы урана, массы залежи, объема залежи и глубины залежи – по 1 баллу	4 балла				
2	Вывод о ²¹⁵ Ро с объяснением – 2 балла Расчет количества урана-235, количества полония-215, массы полония-215 – по 1 баллу	5 баллов				
3	Вывод формулы для энтальпии образования и расчет значения энтальпии образования — по 2 балла Выражение для энтальпии реакции и расчет энтальпии реакции — по 2 балла	8 баллов				
4	Расчет средней молярной массы — 1 балл Расчет содержания $^{235}{ m UF}_6$ — 2 балла	3 балла				
	ИТОГО: 20 баллог					