

133,5

Corrigé du sujet Chimie Mines-Ponts 2024, filières MP et PSI

Corrigé proposé par Mathilde Marchand-Hartog, Thibault Pelletier et Florence Vivicorsi. Pour toute remarque, merci d'envoyer un mail à l'adresse suivante : mathilde.marchand-hartog@prepas.science.

Industrie de l'extraction de l'uranium

Étude du dioxyde d'uranium

Q1- La masse molaire de l'uranium naturel est la moyenne (pondérée de leur abondance naturelle) des masses molaires des différents isotopes de l'uranium (la masse molaire d'un isotope est égale à son nombre de masse en g mol^{-1}) soit :

1

$$M_U = \%^{238}\text{U} \times M(^{238}\text{U}) + \%^{235}\text{U} \times M(^{235}\text{U}) + \%^{234}\text{U} \times M(^{234}\text{U}).$$

Numériquement :

$$M_U = \frac{1}{100} (99,27 \times 238 + 0,72 \times 235 + 0,005 \times 234).$$

1 Sans calculatrice, on ne peut pas donner plus de 3 chiffres significatifs et donc la masse molaire de l'uranium correspond à celle de l'isotope majoritaire : $M_U = 238 \text{ g mol}^{-1}$ car $\%^{238}\text{U} \gg \%^{235}\text{U}$ et $\%^{238}\text{U} \gg \%^{234}\text{U}$.

Obtention du trioxyde d'uranium

Q2. La représentation de la maille de dioxyde d'uranium correspond au schéma de la figure 1. Les ions O^{2-} sont placés au centre des 8 petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$.

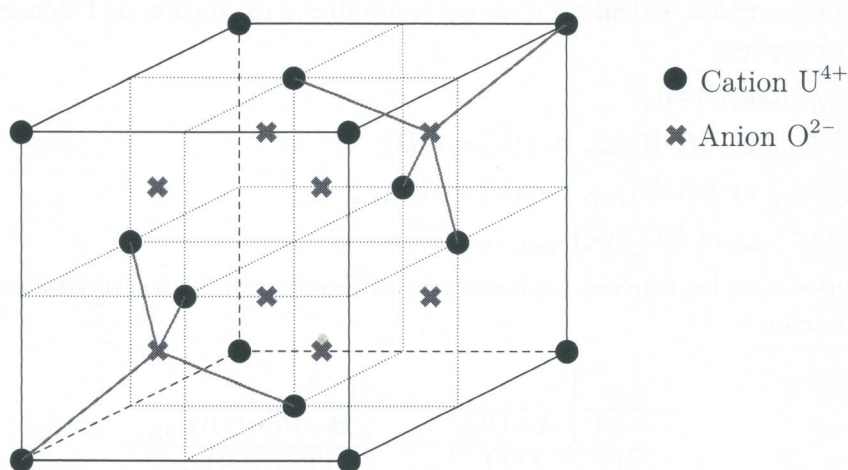


FIGURE 1 – Représentation conventionnelle de la maille cubique à faces centrées (CFC) et des sites tétraédriques.

Q3. La tangence anion-cation se fait le long de la diagonale d'un cube d'arête $\frac{a}{2}$ dans lequel s'inscrit un site tétraédrique, ce qui s'écrit :

1

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2(r_+ + r_-).$$

L'application numérique donne : $a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) = 2,7 \times (110 + 120) = 529 \text{ pm}$.

Q4. La maille cubique faces centrées contient $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ cations U^{4+} par maille. Dans cette maille CFC, il y a 8 sites tétraédriques qui sont tous occupés donc 8 anions O^{2-} par maille. On peut vérifier l'électro-neutralité de la maille qui contient autant de charges positives que de charges négatives : elle contient 4 UO_2 (structure électriquement neutre).

La coordinence est le nombre de plus proches voisins. Les ions O^{2-} , qui occupent les sites tétraédriques, sont entourés de 4 cations U^{4+} : coordinence de 4.

Les ions U^{4+} sont entourés de 8 sites tétraédriques, la coordinence est de 8.

La compacité est le volume occupé par les ions dans la maille divisé par le volume d'une maille, elle est notée C :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_+^3 + 8 \times \frac{4}{3}\pi r_-^3}{a^3}$$

Numériquement :

$$C = \frac{16\pi}{3} \frac{110^3 + 2 \times 120^3}{530^3} = 0,49$$

50 % du volume de la maille est occupé par les ions U^{4+} et O^{2-} .

Q5. La masse volumique, notée μ , de l'uraninite est la masse de la maille divisée par le volume de la maille :

$$\mu = \frac{4M_{\text{U}} + 8M_{\text{O}}}{N_{\text{A}} \times a^3}$$

Numériquement :

$$\mu = \frac{(4 \times 238 + 8 \times 16) 10^{-3}}{6 \times 10^{23} \times 530^3 10^{-36}} \simeq 12 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

Q6. Plus le nombre d'oxydation de l'élément uranium dans l'espèce est élevé, plus l'espèce est oxydante et prédomine (ou existe) à potentiel élevé.

Les espèces basiques prédominent (ou existent) à pH élevé et les espèces acides à pH faible.

Pour faire la répartition, calculons d'abord le nombre d'oxydation de l'élément uranium dans les différentes espèces :

- dans $\text{U}_{(\text{s})}$, n.o.(U)=0;
- dans $\text{U}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{U}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, n.o.(U)=+III;
- dans $\text{U}^{4+}_{(\text{aq})}$ et $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$, n.o.(U)=+IV;
- dans $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$, n.o.(U)=+VI.

Les hydroxydes sont les espèces basiques aux différents nombres d'oxydation, ainsi la répartition se fait selon :

n.o.	pH ↗	
+VI	A = $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$	B = $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$
+IV	C = $\text{U}^{4+}_{(\text{aq})}$	D = $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$
+III	E = $\text{U}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{U}(\text{OH})_{3(\text{s})}$
0	F = $\text{U}_{(\text{s})}$	

Le diagramme E-pH ne présente pas de frontière verticale (de pH constant) pour le nombre d'oxydation +III et il y a uniquement 6 domaines de stabilité thermodynamique sur le diagramme E-pH. L'une des espèces au nombre d'oxydation +III ne présente pas de domaine de stabilité sur la diagramme E-pH : c'est $\text{U}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ qui se dismute en $\text{U}_{(\text{s})}$ et $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$.

Q7. Frontière A/C : c'est la frontière entre les espèces $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$ et $\text{U}^{4+}(\text{aq})$, la demi-équation d'oxydo-réduction du couple oxydant/réducteur est la suivante :



Le potentiel de Nernst du couple a donc l'expression suivante :

$$E_N(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}) = E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{c^4[\text{U}^{4+}]} \right) = E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}) - 0,12\text{pH}.$$

1 La pente de la frontière A/C est égale à -0,12 V par unité de pH.

Q8. La dissolution de $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$ est caractérisée par la transformation chimique d'équation :



dont la constante d'équilibre thermodynamique est donnée $K_s = 10^{-24}$. À l'équilibre, l'égalité entre K_s et le quotient réactionnel permet d'obtenir la concentration en ions HO^- à la frontière :

$$K_s = \frac{[\text{HO}^-]^2[\text{UO}_2^{2+}]}{c^3} \quad \text{donc} \quad [\text{HO}^-] = 10^{-12} \text{ mol L}^{-1};$$

car $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ au niveau de la frontière. D'après l'expression du produit ionique de l'eau :

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{c^2} = 10^{-14};$$

1 on en déduit la valeur numérique du pH de la frontière A/B : $\boxed{\text{pH}_{A/B} = 2,0}$.

De même on considère la dissolution de $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$:



de constante d'équilibre thermodynamique : $K_s = 10^{-49}$ on en déduit, d'après l'égalité avec le quotient réactionnel à l'équilibre, $\text{pOH} = 12,25$ et le pH à la frontière C/D à l'aide du produit ionique de l'eau : $\boxed{\text{pH}_{C/D} = 1,75}$.

Q9. Les ions uranyle UO_2^{2+} sont réduits en ions U^{4+} et les ions chrome(II) Cr^{2+} sont oxydés en ions chrome(III) Cr^{3+} . Les deux espèces initiales ont des domaines de prédominance disjoints et les deux espèces formées ont des domaines de prédominance qui se recoupent.

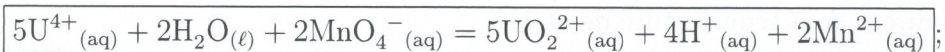
Q10. Les ions chrome(II) Cr^{2+} restant sont oxydés par le dioxygène O_2 . En effet en superposant le diagramme potentiel-pH de l'eau avec celui du chrome on constate que les deux espèces Cr^{2+} et O_2 ont des domaines de prédominance disjoints. Les espèces formées à l'issue de la réaction d'oxydo-réduction sont l'eau $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et les ions Cr^{3+} voire dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$.

Q11. Lors de l'étape 3, il y a :

0,5 — oxydation des ions U^{4+} : $\text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$;

0,5 — réduction des ions permanganate : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

L'équation modélisant la réaction d'oxydoréduction de titrage lors de l'étape 3 est donc la suivante :



dans laquelle il y a 10 électrons échangés.

(1,5 si équation équilibrée)

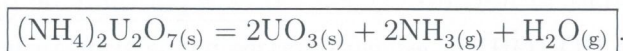
réact

Q12. La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction précédente est donnée par :

$$K^\circ = 10^{\frac{10(E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}))}{0.06}} = 10^{200} \gg 1;$$

cette expression peut être retrouvée en utilisant l'égalité des potentiels de Nernst à l'équilibre.

Q13. La calcination est un processus qui consiste à chauffer une espèce solide pour la décomposer en différentes sous-espèces. La calcination du diuranate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ produit du trioxyde d'uranium UO_3 et de l'ammoniac NH_3 , on peut proposer l'équation suivante qui modélise la calcination :



Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium

Réduction du trioxyde d'uranium par l'ammoniac

Q14. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{UO}_2(\text{s})) - 3\Delta_f H^\circ(\text{UO}_3(\text{s})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})).$$

L'application numérique donne : $\Delta_r H_1^\circ = -326 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La réaction est exothermique $\Delta_r H_1^\circ < 0$ donc d'après la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K_1^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT^2} < 0;$$

la constante d'équilibre thermodynamique K_1° diminue lorsque la température augmente. La formation de $\text{UO}_2(\text{s})$ est donc favorisée à basse température.

Q15. Par définition :

$$\Delta_r S_1^\circ = 3S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 3S_m^\circ(\text{N}_2(\text{g})) + 3S_m^\circ(\text{UO}_2(\text{s})) - 3S_m^\circ(\text{UO}_3(\text{s})) - 2S_m^\circ(\text{NH}_3(\text{g})).$$

L'application numérique donne : $\Delta_r S_1^\circ = 320 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0$.

Le signe de $\Delta_r S_1^\circ$ obtenu est cohérent avec une augmentation du nombre de moles gazeuses lorsque la réaction se produit dans le sens direct et donc une augmentation du désordre.

Q16. Dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T \times \Delta_r S_1^\circ = -326 \times 10^3 - 320T \text{ en J mol}^{-1}.$$

Q17. À la température de 900 K, $\Delta_r G_1^\circ = -614 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La constante d'équilibre thermodynamique vérifie :

$$\log(K_1^\circ) = -\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT \ln(10)} \simeq 37 \text{ donc } K_1^\circ = 10^{37} \gg 1.$$

La réaction est quantitative, c'est-à-dire fortement favorisée thermodynamiquement dans le sens direct, à la température de 900 K.

Remarque : Il manque la donnée $\ln(10) = 2,3$ dans l'énoncé puisque dans l'annexe il est écrit $\ln(x) \simeq 2,3$.

Réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide

Q18. Les pertes de masse du mélange solide sont liées à la formation de $\text{CO}_{2(g)}$ (dégagement gazeux).

À la température de 440°C , la première perte de masse est liée à la transformation de $\text{UO}_{3(s)}$ en $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$. Celle-ci est plus importante (perte de masse de $\Delta m = 2,3\%$ au lieu de environ $1,7\%$) et plus rapide (vitesse de perte de masse de $-0,25\% \text{ min}^{-1}$ au lieu de $-0,1\% \text{ min}^{-1}$) pour le mélange broyé. ✓

Globalement, la conversion de $\text{UO}_{3(s)}$ en $\text{UO}_{2(s)}$ atteint un rendement $\Delta m = -7\%$ stable dès 800°C avec un mélange broyé alors qu'à cette même température $\Delta m = -6\%$ avec le mélange non broyé. ✓

Le broyage augmente la surface de contact entre les solides et favorise cinétiquement la formation du dioxyde d'uranium. ✓

Remarque : Le pic à la température de 550°C (au lieu de 590°C) pour le mélange non broyé est étonnant. L'interprétation de ce pic n'est pas accessible aux candidats sans données supplémentaires, il est peut-être lié à une décomposition du $\text{UO}_{3(s)}$ restant (qui n'a pas été totalement consommé lors du premier pic à 440°C) en $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$ avec une perte de masse liée à un dégagement gazeux de $\text{O}_{2(g)}$.

Obtention du tétrafluorure d'uranium

Q19. À l'équilibre, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre thermodynamique :

$$K_2^\circ = Q_r = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{HF}}^4};$$

où $P_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{tot}}$, $P_{\text{HF}} = x_{\text{HF}} P_{\text{tot}}$ et $P_{\text{tot}} = P^\circ = 1,0 \text{ bar}$.

On vérifie $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{HF}} = 1$ (pas d'autres espèces gazeuses dans le mélange de gaz sortant : la somme des fractions molaires est égale à 1) et $x_{\text{HF}} = 10^{-2} x_{\text{H}_2\text{O}}$. Ainsi :

$$K_2^\circ \simeq \frac{1}{x^4} = 10^8.$$

0,5 + 0,5 (AN)
(1,5 si expression K_2° OK)