

# 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  $\text{g mol}^{-1}$ ) soit :

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

Numériquement :

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

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 :  $M_{\text{U}} = 238 \text{ g mol}^{-1}$  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  $\text{O}^{2-}$  sont placés au centre des 8 petits cubes d'arête  $\frac{a}{2}$ .

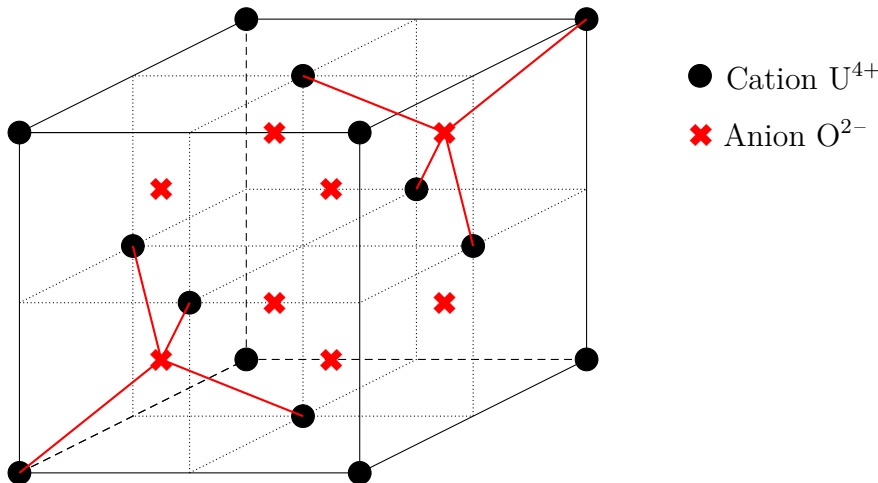


FIGURE 1 – Représentation conventionnelle de la maille cubique à faces centrées (CFC) et des sites tétraédriques.

**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 :

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

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  $\text{U}^{4+}$  par maille. Dans cette maille CFC, il y a 8 sites tétraédriques qui sont tous occupés donc 8 anions  $\text{O}^{2-}$  par maille. On peut vérifier l'électro-neutralité de la maille qui contient autant de charges positives que de charges négatives : elle contient 4  $\text{UO}_2$  (structure électriquement neutre).

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

Les ions  $\text{U}^{4+}$  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  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .

**Q5.** La masse volumique, notée  $\mu$ , 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 :

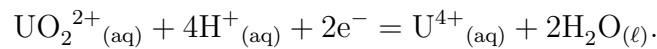
- dans  $\text{U}_{(\text{s})}$ , n.o.(U)=0;
- dans  $\text{U}^{3+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{U}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ , n.o.(U)=+III;
- dans  $\text{U}^{4+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ , n.o.(U)=+IV;
- dans  $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$ , 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	<b>A</b> = $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$	<b>B</b> = $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$
+IV	<b>C</b> = $\text{U}^{4+}_{(\text{aq})}$	<b>D</b> = $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$
+III	<b>E</b> = $\text{U}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{U}(\text{OH})_{3(\text{s})}$
0	<b>F</b> = $\text{U}_{(\text{s})}$	

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 :

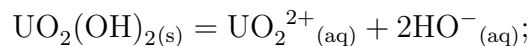


Le potentiel de Nernst du couple a donc l'expression suivante :

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

La pente de la frontière A/C est égale à  $-0,12\text{ V par unité de pH}$ .

**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  $\text{HO}^-$  à la frontière :

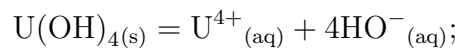
$$K_s = \frac{[\text{HO}^-]^2[\text{UO}_2^{2+}]}{c^{\circ 3}} \quad \text{donc} \quad [\text{HO}^-] = 10^{-12} \text{ mol L}^{-1};$$

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 :

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

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

De même on considère la dissolution de  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$  :

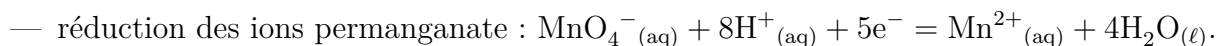
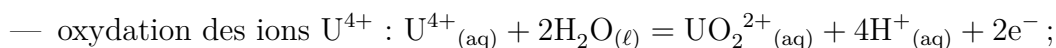


de constante d'équilibre thermodynamique :  $K_s = 10^{-49}$  on en déduit, d'après l'égalité avec le quotient réactionnel à l'équilibre,  $\text{pOH} = 12,25$  et le pH à la frontière C/D à l'aide du produit ionique de l'eau :  $\boxed{\text{pH}_{\text{C/D}} = 1,75}$ .

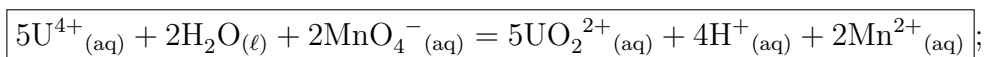
**Q9.** Les ions uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  sont réduits en ions  $\text{U}^{4+}$  et les ions chrome(II)  $\text{Cr}^{2+}$  sont oxydés en ions chrome(III)  $\text{Cr}^{3+}$ . Les deux espèces initiales ont des domaines de prédominance disjoints et les deux espèces formées ont des domaines de prédominance qui se recoupent.

**Q10.** Les ions chrome(II)  $\text{Cr}^{2+}$  restant sont oxydés par le dioxygène  $\text{O}_2$ . En effet en superposant le diagramme potentiel-pH de l'eau avec celui du chrome on constate que les deux espèces  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{O}_2$  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  $\text{Cr}^{3+}$  voire dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ .

**Q11.** Lors de l'étape 3, il y a :



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



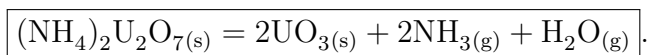
dans laquelle il y a 10 électrons échangés.

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  $\text{UO}_3$  et de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , 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  $K_1^\circ$  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 :

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

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

La constante d'équilibre thermodynamique vérifie :

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

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  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  (dégagement gazeux).

À la température de  $440^\circ\text{C}$ , la première perte de masse est liée à la transformation de  $\text{UO}_{3(\text{s})}$  en  $\text{U}_3\text{O}_{8(\text{s})}$ . 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  $\text{UO}_{3(\text{s})}$  en  $\text{UO}_{2(\text{s})}$  atteint un rendement  $\Delta m = -7\%$  stable dès  $800^\circ\text{C}$  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  $550^\circ\text{C}$  (au lieu de  $590^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{UO}_{3(\text{s})}$  restant (qui n'a pas été totalement consommé lors du premier pic à  $440^\circ\text{C}$ ) en  $\text{U}_3\text{O}_{8(\text{s})}$  avec une perte de masse liée à un dégagement gazeux de  $\text{O}_{2(\text{g})}$ .

### *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 :

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