

Banque PT 2025 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](http://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet - Version de octobre 2026



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Extraction et transformation de l'uranium

A.I Étude structurale de l'uranium et du dioxyde d'uranium

Q.1. Rappeler les noms associés au nombre 235 et au nombre 92 dans la notation ${}^{235}_{92}\text{U}$.

Solution : 235 est le nombre de masse (nombre de nucléons) et 92 est le numéro atomique (nombre de protons)

Q.2. Donner la composition du noyau de l'atome d'uranium 235.

Solution : Le noyau d'uranium 235 possède 92 protons et $235 - 92 = 143$ neutrons.

Q.3. Calculer la masse d'uranium naturel nécessaire pour produire 1 kg d'uranium 235.

Solution : On donne la proportion en quantité de matière : $x = 0,7 \%$.

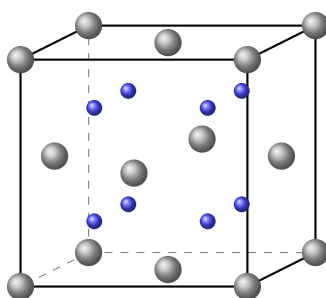
$$x = \frac{n_{235}}{n_U} = \frac{m_{235}/M_{235}}{m_U/M_U} \Rightarrow m_U = \frac{M_U}{M_{235}} \frac{m_{235}}{x} = \frac{240}{235} \times \frac{1}{0,007} = 1,5 \times 10^2 \text{ kg}$$

Rapport du jury

Cette question a souvent été mal traitée. De nombreux candidats n'ont pas su comment exploiter l'information de la proportion en quantité de matière. Outre le fait que le rapport des masses molaires a souvent été oublié, c'est surtout l'absence de recul quant au résultat obtenu qui a été surprenant.

Q.4. Représenter la maille conventionnelle d'uranite UO_2 (s) et vérifier la stœchiométrie du cristal.

Solution :



Maille de l'uranite : en gris les ions U^{4+} , en bleu les ions O^{2-}

Calcul des populations :

- U^{4+} : sommet du cube : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ et centre des faces du cube : $6 \times \frac{1}{2} = 3$. Total : 4 ions U^{4+} par maille.
- O^{2-} : centre des cubes d'arête $a/2$: $8 \times 1 = 8$ ions O^{2-} par maille.

La stoechiométrie et la neutralité électrique est respectée.

Q.5. Calculer le paramètre de maille caractérisant cette structure.

Solution : On a contact cation/anion sur le quart de la diagonale du cube :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{U}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{\text{U}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}) = \frac{4}{1,7} (114 + 124) = 560 \text{ pm}$$

Rapport du jury

les questions de cristallographie ont globalement été bien traitées même si le calcul du paramètre de maille a été source de difficultés : de nombreux candidats ont écrit une relation de tangence cation-cation plutôt que la relation de tangence cation-anion.

A.II Concentration des minerais

Q.6. Identifier les espèces A, B, C, D et E dont les domaines de prédominance ou d'existence sont représentés en annexe 1.

Solution :

Espèce	U^{3+}	U^{4+}	UO_2^{2+}	$\text{U}(\text{OH})_4$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$
n.o.	+III	+IV	+VI	+IV	+VI
Attribution	E	C	A	D	B

Détail du calcul du nombre d'oxydation de UO_2^{2+} :

$$\text{n.o.}(\text{U}) + 2 \times \underbrace{\text{n.o.}(\text{O})}_{-II} = +II \Rightarrow \text{n.o.}(\text{U}) = +VI$$

Q.7. Dédurre du diagramme le produit de solubilité de $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (s).

Solution : A la frontière entre UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (càd entre A et B), la valeur du pH est de 2,6. Ainsi :

$$K_s = \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(c^\circ)^3} = \frac{c_0 (10^{\text{pH}-\text{p}K_e})^2}{(c^\circ)^3} = 10^{-24}$$

Rapport du jury

Cette question a été source d'erreurs : de nombreux candidats ont assimilé pH de précipitation et valeur de K_s .

Q.8. Déterminer la valeur de la pente de la frontière A/C.

Solution :

- Demi-équation : $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

— Relation de Nernst (en notant $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$) :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}) + \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}](c^\circ)^4} \right) \\ &= E^\circ(\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}) - 2\varepsilon\text{pH} \end{aligned}$$

car à la frontière $[\text{U}^{4+}] = [\text{UO}_2^{2+}] (= c_0)$.

— *Conclusion* : Ainsi, la pente de la frontière A/C est de -0,12 V par unité de pH.

Q.9. Représenter sur l'annexe 1 les domaines de prédominance de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ en explicitant la valeur de la frontière (annexe à rendre avec la copie).

Solution : On cherche à déterminer la forme et la position de la frontière entre Fe^{3+} et Fe^{2+} .

— *Demi-équation* : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$: la demi-équation ne contient pas de protons, donc la frontière est horizontale.

— *Relation de Nernst* :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \varepsilon \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \\ &= E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \end{aligned} \quad \text{égalité des concentrations à la frontière}$$

On obtient alors le diagramme $E - \text{pH}$ suivant :

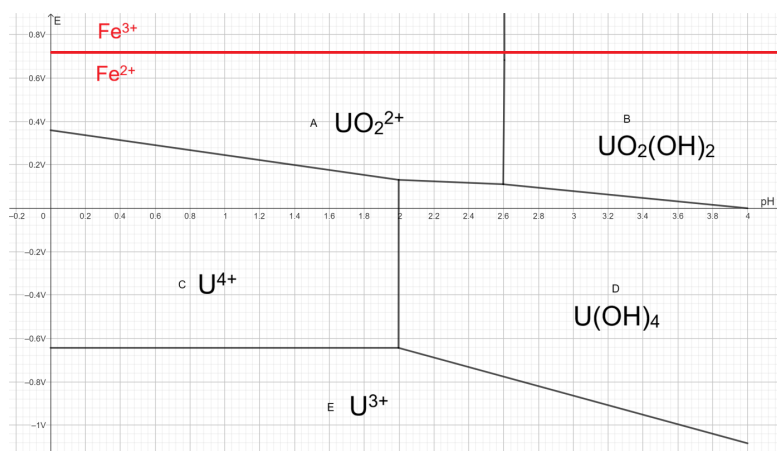


Diagramme $E - \text{pH}$ complet (uranium et fer)

Q.10. Sous quelles formes se trouvent $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (s) et $\text{U}(\text{OH})_4$ (s) à $\text{pH} = 1$? Écrire l'équation de la réaction entre les espèces produites et les ions fer (III) lors de l'ajout de cette dernière. Calculer la constante d'équilibre associée à 298 K. ⁽¹⁾

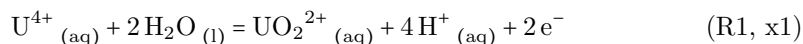
Solution :

— A $\text{pH} = 1$, les hydroxydes sont solubilisés pour former les espèces UO_2^{2+} et U^{4+} .

— D'après le diagramme $E - \text{pH}$ ci-dessus, on observe que Fe^{3+} et U^{4+} ont des domaines disjoints, donc ils réagissent pour former Fe^{2+} et UO_2^{2+} .

(1). Question reformulée par rapport au sujet originel : ajout de la première question pour plus de clarté ; et reformulation de la deuxième question.

— Demi-équations :



On a :

$$\begin{aligned} (R3) &= (R1) + 2 \times (R2) \\ \Rightarrow \Delta_r G^\circ_{(R3)} &= \Delta_r G^\circ_{(R1)} + 2 \times \Delta_r G^\circ_{(R2)} \\ \Rightarrow -RT \ln(K^\circ) &= 2\mathcal{F}E^\circ(\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}) + 2 \times (-\mathcal{F}E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})) \\ \Rightarrow \log(K^\circ) &= \frac{2}{\varepsilon} (E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+})) \quad \text{division par } -RT \ln(10) \\ &= \frac{2}{0,06} (0,77 - 0,36) \simeq 14 \end{aligned}$$

Ainsi, $K^\circ = 10^{14}$, la réaction est quantitative.

A.III Étude thermodynamique de l'obtention du tétrafluorouranium

Q.11. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

Solution : D'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{UF}_4_{(\text{s})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{UO}_2_{(\text{s})}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{HF}_{(\text{g})}) \\ &= -1921 + 2 \times (-242) - (-1085) - 4 \times (-273) = -228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Q.12. Calculer et commenter le signe de l'entropie standard de la réaction à 298 K.

Solution : D'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{UF}_4_{(\text{s})}) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - S^\circ(\text{UO}_2_{(\text{s})}) - 4S^\circ(\text{HF}_{(\text{g})}) \\ &= 152 + 2 \times 189 - 77 - 4 \times 174 = -243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r S^\circ < 0$ car le désordre diminue au fur et à mesure de la réaction : on diminue la quantité de gaz, passant de 4 molécules de gaz (4 HF) à 2 molécules de gaz (2 H₂O).

Q.13. La constante d'équilibre vaut $5 \cdot 10^2$ à 500°C. Expliciter la démarche réalisée pour obtenir ce résultat à partir des valeurs calculées lors des questions précédentes.

Solution :

1. On calcule $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$ à l'aide des données ci-dessus.
2. On calcule $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ avec $T = 773 \text{ K}$.

Q.14. Discuter du choix de la température utilisée dans le processus industriel en considérant les aspects thermodynamiques et cinétique de la réaction.

Solution :

- *Aspect thermodynamique* : D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$, alors pour augmenter le rendement, donc K° , il faut diminuer la température.
- *Aspect cinétique* : D'après la loi d'Arrhenius : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, pour augmenter le rendement, c'est-à-dire la vitesse, il faut augmenter la température.
- *Choix de température* : Finalement les industriels ont choisi de se placer à 500°C, c'est-à-dire de privilégier l'aspect cinétique : faire moins mais beaucoup plus rapidement.

Q.15. Écrire le tableau d'avancement associé à la réaction et exprimer α en fonction de l'avancement ξ et n_0 .

Solution :

	UO ₂	HF	UF ₄	H ₂ O
État initial	excès	n_0	0	0
État intermédiaire	excès	$n_0 - 4\xi$	ξ	2ξ

Quantité de HF ayant réagi : 4ξ , donc $\alpha = \frac{4\xi}{n_0}$.

Q.16. Montrer la relation suivante entre la constante d'équilibre K° , la valeur de α à l'équilibre α_{eq} et la pression totale P_T dans l'enceinte :

$$K^\circ = \frac{(\alpha_{eq}(2 - \alpha_{eq}))^2}{16(1 - \alpha_{eq})^4} \left(\frac{P^\circ}{P_T}\right)^2 \quad (1)$$

Solution : Via la question précédente, on en déduit les expressions en fonction de α suivantes :

	UO ₂	HF	UF ₄	H ₂ O	total gaz
État intermédiaire	excès	$n_0 - 4\xi$	ξ	2ξ	$n_0 - 2\xi$
État intermédiaire	excès	$n_0(1 - \alpha)$	$\frac{\alpha n_0}{4}$	$\frac{\alpha n_0}{2}$	$\frac{n_0}{2}(2 - \alpha)$

A l'équilibre, on a alors $\alpha = \alpha_{eq}$, et $Q_r = K^\circ$, d'où :

$$\begin{aligned}
 K^\circ &= \frac{(P_{\text{H}_2\text{O},eq}/P^\circ)^2}{(P_{\text{HF},eq}/P^\circ)^4} \\
 &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O},eq}^2 n_{\text{tot},eq}^2}{n_{\text{HF},eq}^4} \left(\frac{P^\circ}{P_T}\right)^2 \\
 &= \frac{\left(\frac{\alpha_{eq} n_0}{2}\right)^2 \left(\frac{n_0}{2}(2 - \alpha_{eq})\right)^2}{(n_0(1 - \alpha_{eq}))^4} \left(\frac{P^\circ}{P_T}\right)^2 \\
 K^\circ &= \frac{(\alpha_{eq}(2 - \alpha_{eq}))^2}{16(1 - \alpha_{eq})^4} \left(\frac{P^\circ}{P_T}\right)^2
 \end{aligned}$$

Loi de Dalton : $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_T$

Q.17. Déterminer la pression totale du réacteur P_T pour que la valeur de α_{eq} soit égale à 0,9 lorsque l'équilibre est atteint à 500°C.

Solution : On a :

$$P_T = P^\circ \frac{1}{\sqrt{K^\circ}} \frac{\alpha_{eq}(2 - \alpha_{eq})}{4(1 - \alpha_{eq})^2} = \frac{1}{\sqrt{500}} \times \frac{0,9(2 - 0,9)}{4(1 - 0,9)^2} \simeq 1 \text{ bar}$$

Q.18. Prévoir l'évolution de α lorsque la pression totale dans le réacteur est augmentée, la température restant constante.

Solution : Partons d'une situation d'équilibre où $Q_r = K^\circ$.

Si P_T augmente, alors $Q_r = \frac{(\alpha(2 - \alpha))^2}{16(1 - \alpha)^4} \left(\frac{P^\circ}{P_T}\right)^2$ diminue. Or, la température étant constante, $K^\circ(T)$ reste constante. Donc $Q_r < K^\circ$, donc $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ) < 0$, donc la réaction se déplace dans le sens direct (α augmente).

Rapport du jury

Cette question classique sur l'influence de la pression sur un équilibre a été étonnamment mal traitée.

A.IV Étude cinétique de l'obtention du tétrafluorouranium

Q.19. Montrer que la concentration en fluorure d'hydrogène dans la phase gazeuse $[\text{HF}]$ est proportionnelle à la fraction molaire en fluorure d'hydrogène dans la phase gazeuse dans les conditions de l'expérience.

Solution : En notant n_{tot} la quantité totale de gaz, on a $x_{\text{HF}} = \frac{n_{\text{HF}}}{n_{tot}}$. Or par la loi des gaz parfaits :

$$P_T V = n_{tot} RT \Rightarrow P_T V = \frac{n_{\text{HF}}}{x_{\text{HF}}} RT \Rightarrow [\text{HF}] = \frac{n_{\text{HF}}}{V} = \frac{P_T}{RT} x_{\text{HF}}$$

Or, dans les conditions de l'expérience, la pression totale P_T et la température sont constantes. Ainsi, la concentration en HF dans la phase gazeuse est bien proportionnelle à la fraction molaire x_{HF} .

Q.20. A partir du graphique, déterminer l'ordre partiel associé à $\text{HF}_{(g)}$ et calculer la constante de vitesse.

Solution : On a $v_0 = k[\text{HF}]_0^a$ avec k la constante de vitesse, et a l'ordre partiel par rapport à HF.

Par la question précédente, on a aussi $v_0 = k' x_{\text{HF},0}^a$, avec $k' = k \frac{P_T}{RT}$ une autre constante.

Finalement, d'après le graphe, comme on a proportionnalité entre v_0 et $x_{\text{HF},0}$, on en déduit que l'ordre partiel par rapport à HF est 1. De plus,

$$k' = 0,997 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \Rightarrow k = 0,997 \frac{RT}{P_T} = \underbrace{0,997 \times 10^3}_{\text{en mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}} \frac{8,3 \times (350 + 273)}{1 \times 10^5} \simeq 50 \text{ min}^{-1}$$

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Partie un peu exotique avec quelques subtilités. Pas simple pour un sujet banque PT.

A.V Obtention de F₂ par électrolyse

Q.21. Le fluor est l'élément qui se situe dans la 2^{ème} période et l'avant-dernière colonne du tableau périodique. Établir son nombre d'électrons de valence.

Solution : La configuration électronique du fluor est $1s^2 2s^2 2p^5$. Il possède 7 électrons de valence ($2s^2 2p^5$).

Q.22. Expliquer la valeur élevée du potentiel standard d'oxydo-réduction du couple (F_{2(g)} / HF_(l)) au regard des propriétés de l'élément fluor.

Solution : Le fluor se situe en haut à droite du tableau périodique, c'est l'élément le plus électronégatif, c'est-à-dire avide d'électrons. Cette facilité à capter un électron se traduit par des propriétés oxydantes puissantes, d'où son potentiel standard élevé.

Rapport du jury

Cette question a donné lieu à des réponses souvent lacunaires : la forte électronégativité du fluor a souvent été mentionnée sans le développement attendu à savoir que sa capacité à attirer les électrons était donc élevée, ce qui est la définition d'un oxydant fort.

Q.23. Représenter la structure de Lewis de F₂.

Solution :



Q.24. Justifier la valeur basse de la température d'ébullition du difluor (-188°C à P = 1,013 bar).

Solution : D'après la structure de Lewis précédente, F₂ est une molécule apolaire. De plus, elle est très faiblement polarisable (car les atomes sont petits).

Au final, les interactions intermoléculaires sont réduites à des interactions de Van der Waals de type London et de très faible énergie, d'où la température d'ébullition très basse.

Q.25. Préciser la signification des pictogrammes du difluor gazeux.

Solution : De gauche à droite : gaz sous pression ; comburant ; corrosif ; toxique/mortel.

Rapport du jury

La connaissance des pictogrammes est indispensable pour un minimum de sécurité dans un laboratoire. La confusion entre inflammable et comburant a régulièrement été faite.



Inflammable



Comburant

Q.26. Légender les courbes $i - E$ avec les espèces des couples (F_{2(g)} / HF_(l)) et (HF_(l) / H_{2(g)}) en précisant le sens des transformations sur chacune des portions de courbe (**annexe à rendre avec la copie**).

Solution :

- Courbe en bas à gauche : réduction de HF en H_2 .
- Courbe en haut à droite : oxydation de HF en F_2 .

Cf figure plus bas.

Q.27. Réaliser un schéma de l'électrolyseur en précisant notamment les branchements du générateur, le sens de circulation de l'intensité et les transformations redox se déroulant à la cathode et à l'anode.

Solution :

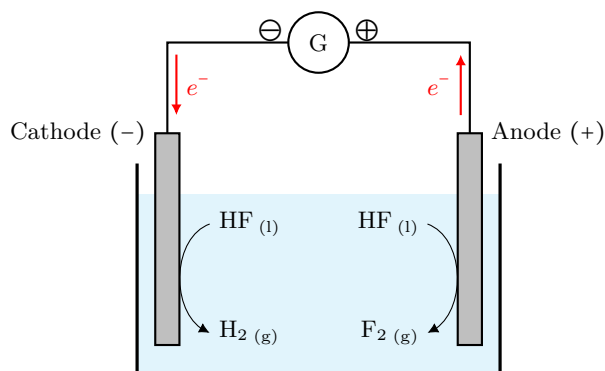


Schéma de l'électrolyseur

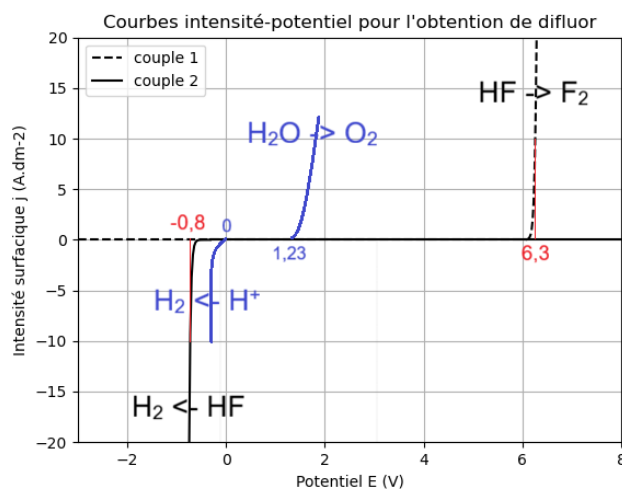
Q.28. Justifier l'absence de palier de diffusion des courbes $i - E$.

Solution : HF étant un liquide pur, présent partout en grande quantité, il n'y a pas de problème d'« approvisionnement », d'où l'absence de palier de diffusion.

Q.29. Représenter schématiquement les courbes $i - E$ associées aux couples de l'eau à pH = 0 sur l'annexe 2 (on supposera les systèmes rapides)(**annexe à rendre avec la copie**).

Expliquer pourquoi l'obtention de difluor gazeux par électrolyse serait impossible en présence d'eau.

Solution : A pH = 0, le potentiel de Nernst de ces deux couples là est respectivement 1,23 et 0 pour O_2 / H_2O et H^+ / H_2 . Vu que les couples sont supposés rapides, il n'y a pas de surpotentiel.



Courbes $i - E$ en présence d'eau

En présence d'eau, l'oxydation majoritaire lors d'une électrolyse est celle de l'eau, et non celle de HF en difluor.

Remarque

Techniquement, comme l'eau serait en petite quantité dans le solvant HF_(l), la courbe $i-E$ présenterait des paliers de diffusion pour l'oxydation et la réduction de l'eau.

L'électrolyse de l'eau serait toujours prioritaire pour l'électrolyse, mais en travaillant à grande intensité, on arriverait à former F₂. Juste on aurait un rendement faradique nul à chier.

Q.30. Écrire l'équation de la réaction traduisant le fonctionnement de l'électrolyseur.

Solution :



Q.31. En exploitant les courbes $i-E$ fournies dans l'annexe 2, déterminer la valeur minimale de la tension à imposer pour que l'électrolyseur fonctionne, l'intensité surfacique parcourant l'électrolyseur valant $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ et la chute ohmique étant estimée à 3,0 V.

Solution : Sur la courbe, pour $j = 10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, on lit $E_{\text{anode}} = 6,3 \text{ V}$ et $E_{\text{cathode}} = -0,8 \text{ V}$. Ainsi :

$$U = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} + ri = 6,3 - (-0,8) + 3,0 = 10,1 \text{ V}$$

Q.32. Le rendement faradique vaut 0,9. Après avoir défini le rendement faradique, déterminer la durée minimale (en jours) nécessaire pour former un kilogramme de difluor dont les électrodes de surface $S = 1 \text{ m}^2$ sont parcourues par une intensité de 10 A.

Solution : Le rendement faradique est défini comme le rapport entre la charge utile à la réaction voulue et la charge totale utilisée.

— D'une part : $Q_{\text{tot}} = I \times \Delta t = jS \times \Delta t$;

— D'autre part : $Q_{\text{utile}} = n_{\text{e}^-, \text{utile}} \mathcal{F} = 2n_{\text{F}_2} \mathcal{F} = 2 \frac{m_{\text{F}_2} \mathcal{F}}{M_{\text{F}_2}}$.

— Finalement :

$$\rho_F = \frac{Q_{\text{utile}}}{Q_{\text{tot}}} \Rightarrow \Delta t = \frac{2m_{\text{F}_2} \mathcal{F}}{jSM_{\text{F}_2}\rho_F} = \frac{2 \times 10^3 \times 10^5}{10 \times 1 \times (2 \cdot 18) \times 0,9} \simeq 6 \cdot 10^5 \text{ s} \simeq 7 \text{ jours}$$