

Mines-Ponts MP 2024 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet



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

A Industrie de l'extraction de l'uranium

A.I Étude du dioxyde d'uranium

Q.1. A l'aide des abondances des isotopes de l'uranium évaluer la masse molaire de l'uranium naturel.

Solution : La masse molaire de l'uranium naturel est la moyenne des masses molaires des différents isotopes pondérées par leur abondances respectives. Ainsi :

$$M = 0.9927 \times M(^{238}_{92}\text{U}) + 0.0072 \times M(^{235}_{92}\text{U}) + 0.00005 \times M(^{234}_{92}\text{U}) \simeq M(^{238}_{92}\text{U}) = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

car la masse molaire est égale au nombre de nucléons de l'élément.

Rapport du jury

De nombreux candidats ignorent que $M(^A_Z\text{X}) = A \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q.2. Représenter la maille cristalline correspondante.

Solution : Cf cours

Les sites tétraédriques occupent les centres des cubes d'arête $a/2$.

Rapport du jury

Le schéma doit légendé de sorte que les deux ions soient différenciés. À ce propos, nous rappelons aux candidats que leurs copies sont numérisées. Il est alors souvent difficile de distinguer un petit point noir d'un petit point bleu ou rouge. Il est recommandé d'utiliser des symboles différents plutôt que des couleurs différentes pour distinguer les représentations des différents ions (ex : cercle plein/ cercle vide, ou cercle/carré).

Q.3. Déterminer numériquement le paramètre de maille a .

Solution : Le contact anion-cation s'effectue sur le quart de la diagonale du cube, d'où :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_- \quad \Rightarrow \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \simeq 2.3 \times (110 + 120) \simeq 530 \text{ pm}$$

Q.4. Indiquer le nombre de chacun des ions par maille, puis déterminer la coordinence entre ions de charge opposée pour les ions U^{4+} d'une part et O^{2-} d'autre part. Calculer la compacité.

Solution :

— Population de chaque ion :

— $\mathcal{P}_{\text{U}^{4+}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

— $\mathcal{P}_{\text{O}^{2-}} = 8 \times 1 = 8$.

— Le cristal est bien neutre.

— Coordinence de chaque ion :

— Chaque ion U^{4+} est entouré de 8 ions O^{2-} (faire un schéma !)

— Chaque ion O^{2-} est entouré de 4 ions U^{4+} car situé dans un site tétraédrique.

— Calcul de la compacité :

$$\mathcal{C} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi(r_+)^3 + 8 \times \frac{4}{3}\pi(r_-)^3}{a^3} \simeq 0.5$$

Q.5. Exprimer de manière littérale puis numérique la masse volumique de l'uraninite.

Solution : On a :

$$\rho = \frac{4M(\text{U}) + 8M(\text{O})}{N_A a^3} \simeq 1.2 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

A.II Obtention du trioxyde d'uranium

Q.6. Pour le diagramme $E - \text{pH}$ de l'uranium, attribuer les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à F, Figure 2) parmi les différentes espèces considérées. Justifier.

Solution :

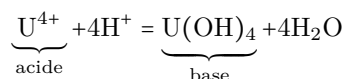
Espèce	U	U^{3+}	U^{4+}	UO_2^{2+}	$\text{U}(\text{OH})_3$	$\text{U}(\text{OH})_4$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$
n.o.	0	+III	+IV	+VI	+III	+IV	+VI
Domaine	F	E	C	A	/	D	B

Quelques justifications nécessaires :

— Calcul du nombre d'oxydation de UO_2^{2+} :

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

— Dans un diagramme potentiel-pH, les espèces les plus oxydées sont aux potentiels les plus élevés. Par ailleurs, les acides sont à gauche et les bases sont à droite, par exemple :



— L'espèce $\text{U}(\text{OH})_3$ n'a pas de domaine d'existence sur ce diagramme, car on observe pas de frontière verticale entre U^{3+} et $\text{U}(\text{OH})_3$.

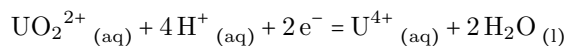
Rapport du jury



Il est nécessaire de faire un lien clair entre classement des n.o. et classement vertical. Une explication pour l'attribution en fonction du pH des espèces de même n.o.(U) est aussi attendue.

Q.7. À l'aide de la formule de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.

Solution : La demi-équation électronique entre les espèces UO_2^{2+} (A) et U^{4+} (C) est



Ainsi, par la relation de Nernst :

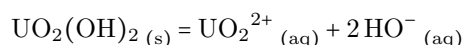
$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}](c^\circ)^4} \right) \\ &= E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{(c^\circ)^4} \right) && \text{égalité des conc. à la frontière} \\ &= E^\circ - 0.12 \text{ pH} \end{aligned}$$

Ainsi, la pente de la frontière entre les domaines A et C est de -0.12 V par unité de pH.

Q.8. Déterminer les pH des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.

Solution :

— A la frontière entre A et B, on a l'équilibre suivant :

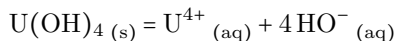


donc

$$\begin{aligned} K_s(\text{UO}_2(\text{OH})_2) &= \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(c^\circ)^3} \\ \Rightarrow [\text{HO}^-] &= c^\circ \sqrt{K_s} && \text{car } [\text{UO}_2^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à la frontière} \\ \Rightarrow \text{pH} &= \text{p}K_e + \log([\text{HO}^-]) && \text{application du log à } K_e \\ &= \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_s \\ &= 14 - \frac{24}{2} = 2 \end{aligned}$$

Ainsi, le pH à la frontière A/B est de 2.

— A la frontière entre C et D, on a l'équilibre suivant :



donc

$$\begin{aligned} K_s(\text{U}(\text{OH})_4) &= \frac{[\text{U}^{4+}][\text{HO}^-]^4}{(c^\circ)^5} \\ \Rightarrow [\text{HO}^-] &= c^\circ \sqrt[4]{K_s} && \text{car } [\text{U}^{4+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à la frontière} \\ \Rightarrow \text{pH} &= \text{p}K_e + \log([\text{HO}^-]) \\ &= \text{p}K_e - \frac{1}{4}\text{p}K_s \\ &= 14 - \frac{49}{4} = 1.75 \end{aligned}$$

Ainsi, le pH à la frontière C/D est de 1.75.

Les deux valeurs sont cohérentes avec le diagramme potentiel-pH fourni.

Q.9. À la lecture des deux diagrammes $E - \text{pH}$ (Figure 2), quelles sont les espèces chimiques obtenues à partir des ions uranyle et des ions chrome(II) lors de l'étape 1 du protocole de dosage ? (*Document 1 ; aucune équation de réaction n'est demandée en guise de justification*)

Solution : En milieu très acide, les espèces UO_2^{2+} et Cr^{2+} ont des domaines disjoints. Ainsi, ils réagissent selon une réaction d'oxydo-réduction afin de former U^{4+} et Cr^{3+} qui ont un domaine en commun.

Q.10. Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (*aucune équation de réaction n'est demandée*) ?

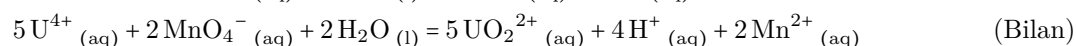
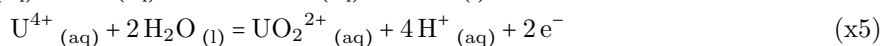
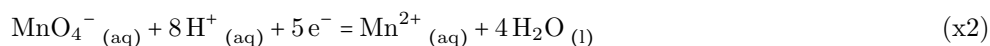
Solution : Le dioxygène de l'air oxyde l'excès d'ion Cr^{2+} en Cr^{3+} (voire en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ car on lit pas bien sur la courbe).

Rapport du jury

Le chrome étant ici oxydé, le jury ne peut se contenter d'une réponse générale du type « le chrome subit une réaction d'oxydoréduction ».

Q.11. Écrire la réaction de titrage qui a lieu lors de l'étape 3 (Document 1), en considérant que les ions chrome ne sont pas impliqués.

Solution : Par la règle du gamma, la seule réaction favorisée est la réduction par le permanganate des ions U^{4+} en UO_2^{2+} .



Rapport du jury

Une équation de réaction d'oxydo-réduction ne fait pas apparaître d'électrons. Il est toujours conseillé aux candidats de faire apparaître les demi-équations redox afin d'obtenir des points même s'ils n'aboutissent pas à la réaction finale attendue. Beaucoup de candidats se sont trompés dans le couple de l'uranium mis en jeu.

Q.12. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° de cette réaction à 25°C.

Solution : Cette réaction d'oxydo-réduction met en jeu 10 électrons, donc la constante d'équilibre s'exprime par :

$$\log(K^\circ) = \frac{10}{0.06} (E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+})) = \frac{10}{0.06} (1.5 - 0.3) = 200$$

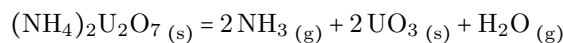
Ainsi, $K^\circ = 10^{200}$.

Rapport du jury

Le jury accepte que les candidats fournissent l'expression de K° en fonction des potentiels standards sans démonstration si elle est bien écrite et que le nombre d'électrons a été justifié.

Q.13. Proposer une équation de réaction modélisant la calcination du diuranate d'ammonium, sachant que de l'ammoniac est également formé.

Solution :



A.III Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium

A.III.1 Réduction du trioxyde d'uranium par l'ammoniac

Q.14. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K pour cette réaction de réduction. A l'aide d'un raisonnement permettant d'établir le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique K° de la réaction avec la température, indiquer si la formation de UO_2 est favorisée à haute ou basse température.

Solution : Par la loi de Hess,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{UO}_2 (\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{N}_2 (\text{g})) + 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{UO}_3 (\text{s})) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3 (\text{g})) \\ &= 3 \times (-1100) + 3 \times (-240) - 3 \times (-1200) - 2 \times (-47) \\ &= -326 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La réaction est exothermique. $\Delta_r H_1^\circ < 0$, donc d'après la relation de Van't Hoff $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi, si la température augmente, K° diminue, ce qui défavorise la réaction.

Finalement, la formation de UO_2 est favorisée à basse température.

Rapport du jury

La discussion sur l'effet de la température devait partir de l'expression de $K^\circ(T)$ ou de $d \ln K^\circ / dT$. L'utilisation d'une « loi de modération » n'était pas suffisante pour obtenir la totalité des points.

Q.15. Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ à 298 K.

Solution : Par la loi de Hess,

$$\begin{aligned}\Delta_r S_1^\circ &= 3 \times S_m^\circ(\text{UO}_2 (\text{s})) + S_m^\circ(\text{N}_2 (\text{g})) + 3 \times S_m^\circ(\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - 3 \times S_m^\circ(\text{UO}_3 (\text{s})) - 2 \times S_m^\circ(\text{NH}_3 (\text{g})) \\ &= 3 \times 80 + 190 + 3 \times 190 - 3 \times 100 - 2 \times 190 \\ &= 320 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

On a $\Delta_r S_1^\circ > 0$, ce qui est cohérent car on augmente la quantité de gaz présente, donc le désordre.

Q.16. En supposant que $\Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta_r S_1^\circ$ sont indépendants de la température, déterminer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

Solution : L'enthalpie standard de réaction s'écrit :

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

Q.17. Calculer la constante d'équilibre K_1° à 900 K. Conclure.

Solution : A 900 K, on a $\Delta_r G_1^\circ = -614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ainsi,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \simeq e^{85} \gg 1$$

Ainsi, la réaction est quantitative.

A.III.2 Réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide

Q.18. A l'aide de la figure 3, expliquer si le broyage du mélange solide favorise la formation du dioxyde d'uranium et proposer une interprétation.

Solution : D'après la figure 3, on constate que la perte de masse (causé par la réaction) est plus importante pour le mélange broyé que pour le mélange non broyé.

Ceci montre que le broyage favorise la formation du dioxyde d'uranium.

Pour une réaction entre solides, plus la surface de contact entre les deux solides est grande plus la réaction s'opère rapidement. Le broyage permet ainsi une plus grande réaction.

A.IV Obtention du tétrafluorure d'uranium

Q.19. En déduire la constante d'équilibre thermodynamique K_2° de la réaction à cette température.

Solution : D'après les notations de l'énoncé, et par la somme des pressions partielles, on a :

$$x = \frac{P_{\text{HF}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \& \quad P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{tot}} (= 1 \text{ bar})$$

Ainsi,

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{1+x} P_{\text{tot}} \simeq P_{\text{tot}} \quad \& \quad P_{\text{HF}} = \frac{x}{1+x} P_{\text{tot}} \simeq 10^{-2} \text{ bar}$$

A l'équilibre, on a :

$$K_2^\circ = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 (P^\circ)^2}{P_{\text{HF}}^4} \simeq \frac{1^2 \times 1^2}{(10^{-2})^4} = 10^8$$

Rapport du jury

Peu de candidats ont pensé à utiliser $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{tot}}$.