Banque PT, France

Session 2025, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- A. Étude structurale de l'uranium et du dioxyde d'uranium
- B. Concentration des minerais
- C. Étude thermodynamique de l'obtention de tétrafluorouranium
- D. Étude cinétique de l'obtention du tétrafluorouranium
- E. Obtention de F2 par électrolyse

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/banque-pt/pt/2025/physique-b-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Epreuve de Physique B - Chimie

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

Annexes à rendre obligatoirement en fin d'épreuve même si ces dernières n'ont pas été complétées.

AVERTISSEMENT

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction, la clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.

- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est strictement interdit. Les surveillants et surveillantes se réservent le droit de les confisquer.

- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom, numéro inscription, date de naissance, le libellé du concours, le libellé de l'épreuve et la session.

- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.

- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance. La présence d'une information d'identification en dehors du cartouche donnera lieu à un point de pénalité et la page concernée pourra être soustraite de la correction.

Tournez la page S.V.P

Extraction et transformation de l'uranium

L'uranium est un élément radioactif naturel utilisé dans les différents combustibles de l'industrie nucléaire. La préparation de ces combustibles est une problématique sans cesse renouvelée car elle nécessite de nombreuses étapes coûteuses d'un point de vue énergétique. On se propose dans ce sujet d'étudier certaines de ces étapes permettant l'obtention d'un des combustibles majoritairement utilisés actuellement, l'oxyde d'uranium (IV) dit « enrichi ».

A- Étude structurale de l'uranium et du dioxyde d'uranium

L'atome d'uranium utilisé en tant que combustible nucléaire est l'uranium 235 $^{235}_{92}U$. L'uranium 235 constitue 0,7 % de l'uranium naturel (proportion donnée en quantité de matière).

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

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

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

Dans l'écorce terrestre, l'uranium est présent sous forme d'oxydes, notamment l'uranite de formule $UO_2(s)$. L'uranite est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} (rayon ionique : 114 pm) et d'ions oxyde O^{2-} (rayon ionique : 124 pm). Les ions U^{4+} forment un réseau cubique faces centrées et les ions O^{2-} en occupent les sites tétraédriques.

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

5. Calculer le paramètre de maille caractérisant cette structure.

B- Concentration des minerais

L'extraction de l'uranium se base sur les propriétés oxydo-réductrices des oxydes d'uranium. Le but de l'étape étudiée ici est d'extraire l'uranium présent dans les minerais en le solubilisant sous forme d'ions en solution aqueuse.

On donne en annexe 1 le diagramme potentiel-pH à 25°C pour 0 < pH < 4, relatif aux espèces suivantes :

$U^{3+}(aq)$, $U^{4+}(aq)$, $UO_2^{2+}(aq)$, $U(OH)_4(s)$ et $UO_2(OH)_2(s)$

Par convention de frontière, les concentrations des espèces dissoutes contenant de l'uranium seront prises égales à $c_0 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

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

7. Déduire du diagramme le produit de solubilité de $UO_2(OH)_2(s)$.

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

Le minerai, qui peut être assimilé à un mélange de $UO_2(OH)_2(s)$ et de $U(OH)_4(s)$, est attaqué par une solution de fer (III) **à pH = 1**.

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

10. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout de la solution de fer (III) et calculer la constante d'équilibre associée à 298 K.

C- Etude thermodynamique de l'obtention de tétrafluorouranium

Une des étapes de transformation de l'uranium est l'obtention d'un composé fluoré à partir d'uranite. Cette réaction peut se traduire par le bilan suivant :

$$UO_2(s) + 4\ HF\ (g) = UF_4\ (s) + 2\ H_2O(g)$$

A l'état initial, on place dans le réacteur initialement vide à 500°C, HF(g) et UO_2(s) (celui-ci étant introduit en excès par rapport à HF(g)).

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

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

13. La constante d'équilibre vaut environ 5.10^2 à 500°C. Expliciter la démarche réalisée pour obtenir ce résultat à partir des valeurs calculées lors des questions précédentes.

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

On appelle α le rapport entre la quantité de matière de HF qui a réagi et la quantité de matière initiale de HF notée n_0.

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

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 :

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

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.

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

D- Etude cinétique de l'obtention du tétrafluorouranium

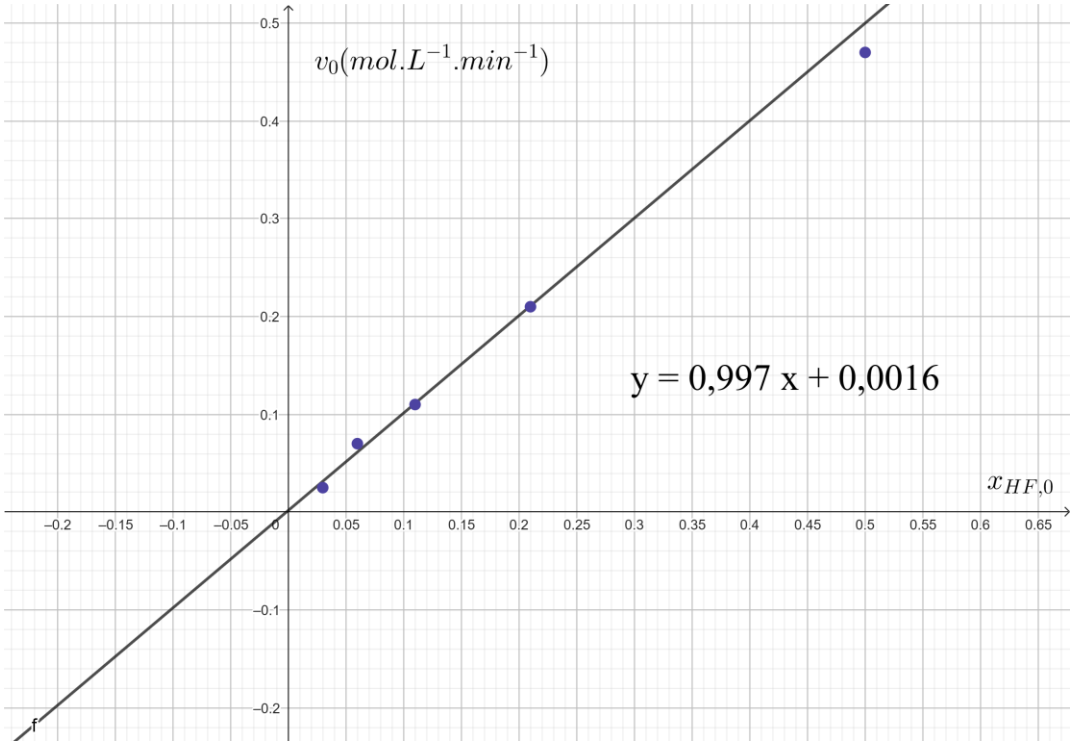
On étudie dans cette partie l'aspect cinétique de la réaction de formation de UF_4(s) dont on rappelle l'équation :

$$UO_2(s) + 4\ HF(g) = UF_4(s) + 2\ H_2O(g)$$

On cherche à connaître l'ordre partiel associé à HF. Pour cela, l'uranite UO_2(s) est introduit en excès dans un réacteur de volume fixé $V = 1\ L$ où la température vaut 350°C et la pression est constante et maintenue à 1 bar. Dans ces conditions, la réaction est considérée comme totale.

Tournez la page S.V.P.

La vitesse volumique initiale de la réaction v_0 est mesurée en fonction de la fraction molaire initiale en HF dans la phase gazeuse $x_{HF,0}$ (on considèrera que l'on peut assimiler vitesse et vitesse initiale). On obtient l'allure de courbe suivante[1] :



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

20. À partir du graphique, déterminer l'ordre partiel associé à HF(g) et calculer la constante de vitesse.

E - Obtention de F_2 par électrolyse

L'hexafluorure $UF_6(g)$ qui permettra l'enrichissement est obtenu à partir de UF_4 grâce à l'action du difluor $F_2(g)$. $F_2(g)$ est un oxydant puissant qui nécessite des précautions d'usage particulières, les pictogrammes associés aux bouteilles de difluor sont les suivants :



Le couple d'oxydoréduction associé à $F_2(g)$ est le couple ($F_2(g)$/HF(ℓ)).

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

[1] Adapté de la thèse de Simon Pagès : «*Etude cinétique et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium* », 2014, Ecole des Mines de Saint Etienne.

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.

23. Représenter la structure de Lewis de F_2.

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

25. Préciser la signification des pictogrammes du difluor gazeux.

Pour éviter son stockage, F_2 est obtenu in situ par électrolyse de fluorure d'hydrogène HF(ℓ). La cellule électrolytique est constituée d'une cathode en acier et d'une anode en graphite, toutes deux baignant dans du fluorure d'hydrogène liquide **anhydre**, les deux compartiments étant séparés par une membrane imperméable aux gaz.
Les courbes i-E nécessaires à l'étude de cette électrolyse sont présentées annexe 2. On supposera que l'électrolyse se déroule dans les conditions standards.

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**).

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.

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

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.

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

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 A.dm^{-2} et la chute ohmique étant estimée à 3,0 V.

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 dans un électrolyseur dont les électrodes de surface S =1 m^2 sont parcourues par une intensité de 10 A.

Tournez la page S.V.P.

Données

Constantes

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits (constante des gaz parfaits : $R \approx 8{,}3\ J.mol^{-1}.K^{-1}$)

Nombre d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23}\ mol^{-1}$

Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 1.10^{5}\ C.mol^{-1}$

$\frac{RT}{F} ln10 \approx 0{,}06\ V$ à 298 K

1 bar = 10^5 Pa

Potentiels standards d'oxydo-réduction à pH=0 et à 298 K:

	$Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$	$UO_2^{2+}(aq)/U^{4+}(aq)$	$H^+(aq)/H_2(g)$	$O_2(g)/H_2O(\ell)$	$F_2(g)/HF(\ell)$	$HF(\ell)/H_2(g)$
E° / V	0,77	0,36	0,00	1,23	3,05	-0,12

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Masses molaires atomiques :

	U	F	O
Z	92	9	8
M / g.mol^{-1}	240 (masse molaire moyenne)	18	16

Grandeurs thermodynamiques considérées comme indépendantes de la température :

	$UO_2(s)$	$UF_4(s)$	$HF(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	- 1085	- 1921	- 273	- 242
S°(J.K^{-1}.mol^{-1})	77	152	174	189

Valeurs approchées :

$\sqrt{2} = 1{,}4$; $\sqrt{3} = 1{,}7$; $\sqrt{5} = 2{,}2$

Fin de l'énoncé

IMPRIMERIE NATIONALE – 25 1008 – D'après documents fournis

Modèle CMEN-DR v2 ©EXATECH

Nom de famille :
(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

Numéro Inscription :

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

Né(e) le : ../../....

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen : …….. **Section/Spécialité/Série :** ……

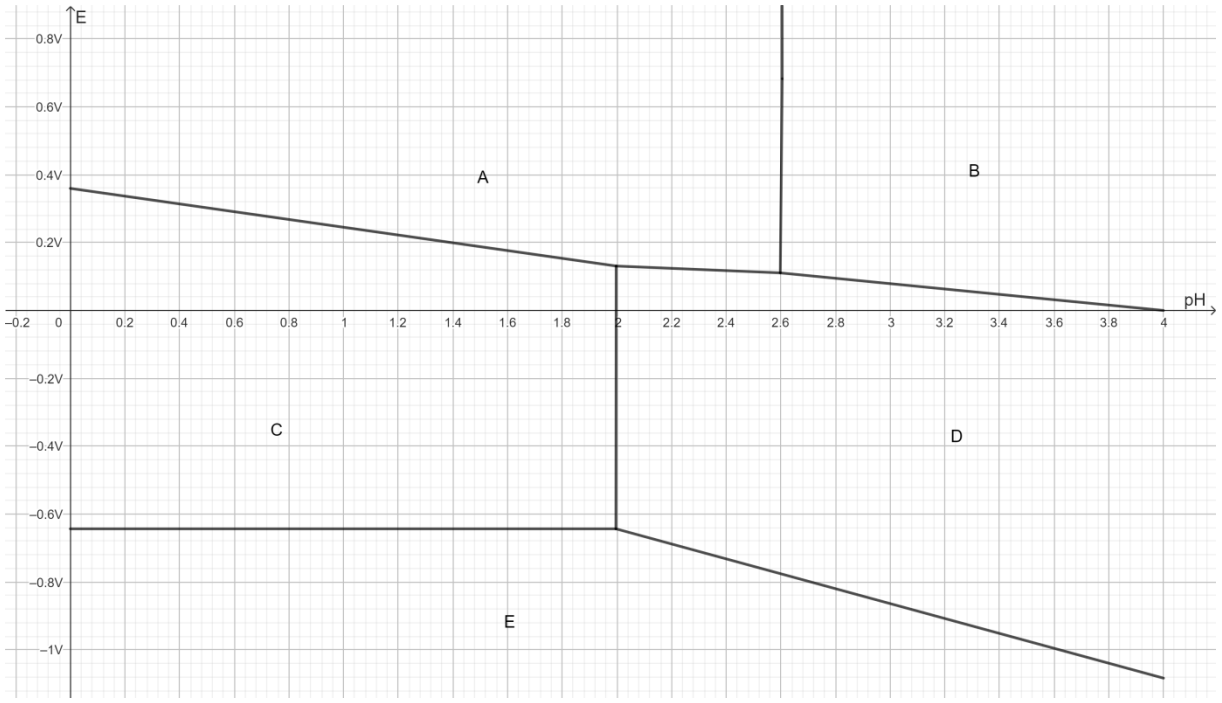
Epreuve : …….. **Matière :** …….. **Session :** ……..

CONSIGNES

- *Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.*
- *Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.*
- *Numéroter chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.*
- *Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.*
- *N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.*

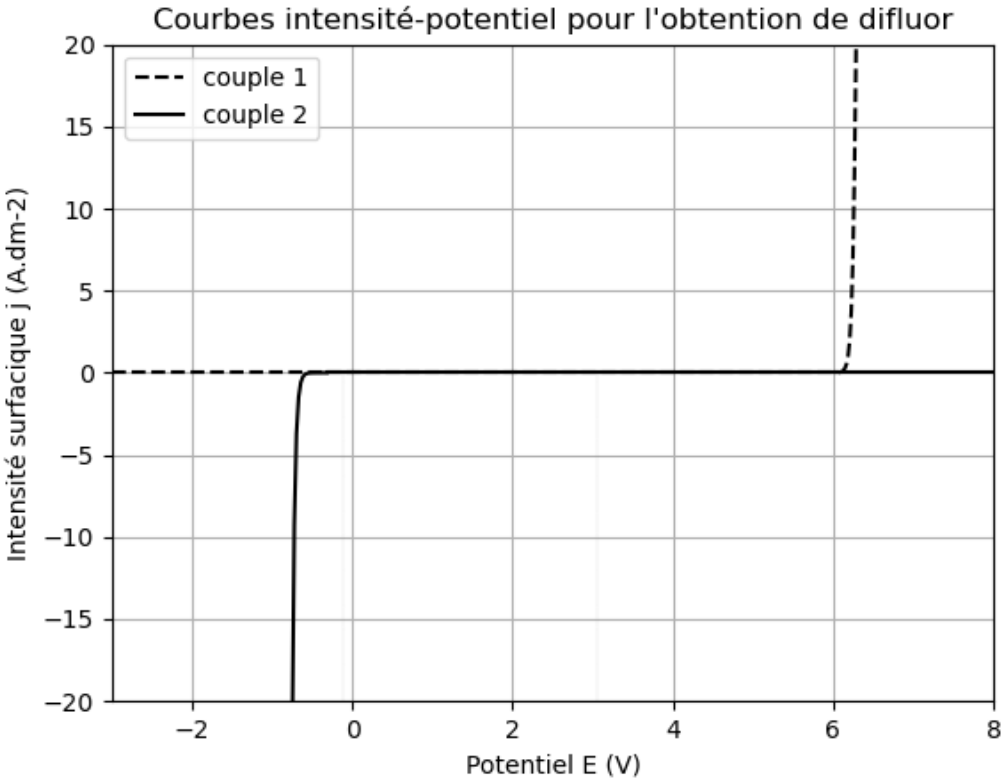
008

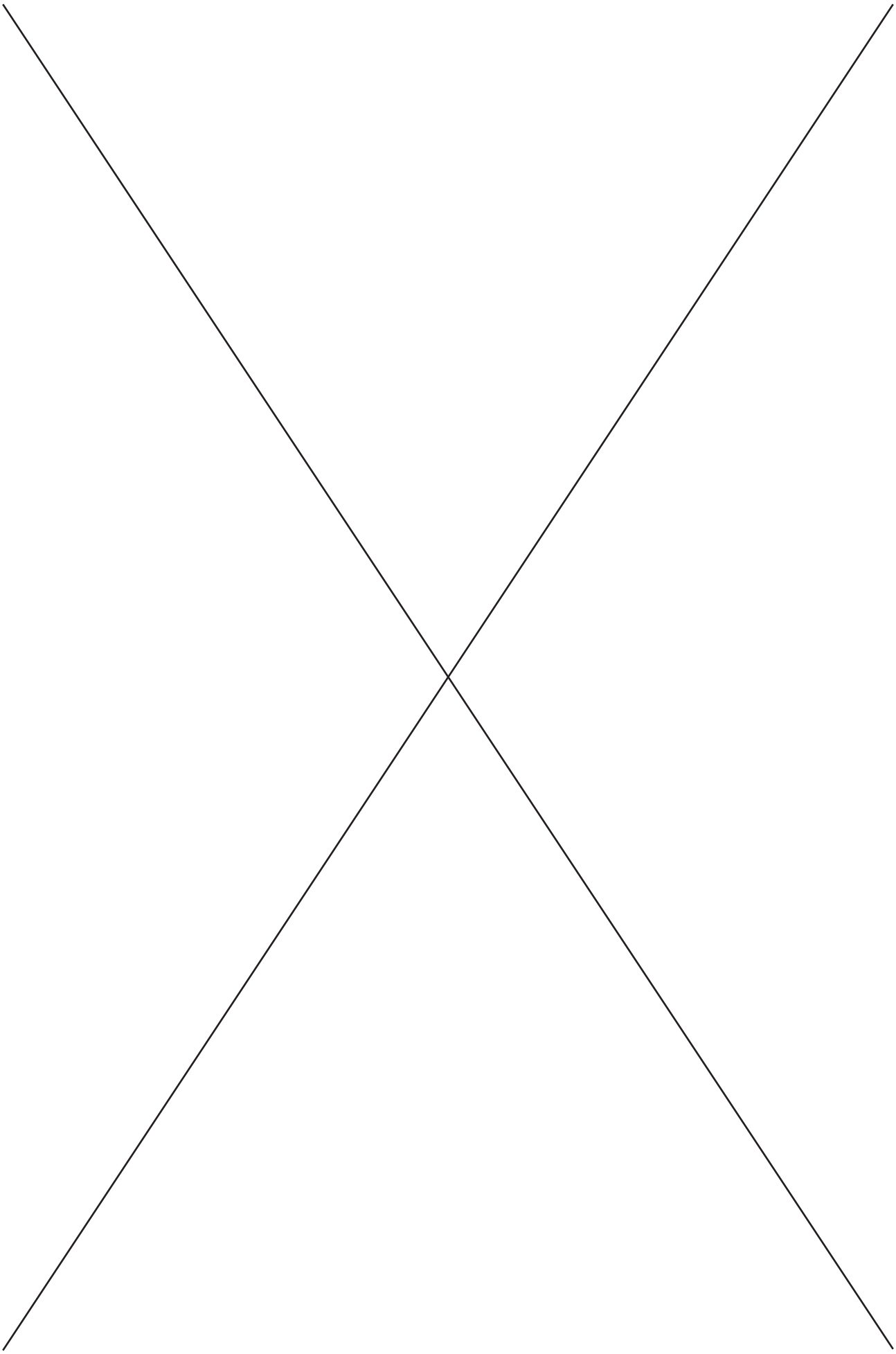
Annexe 1 : Extrait du diagramme E-pH de l'uranium

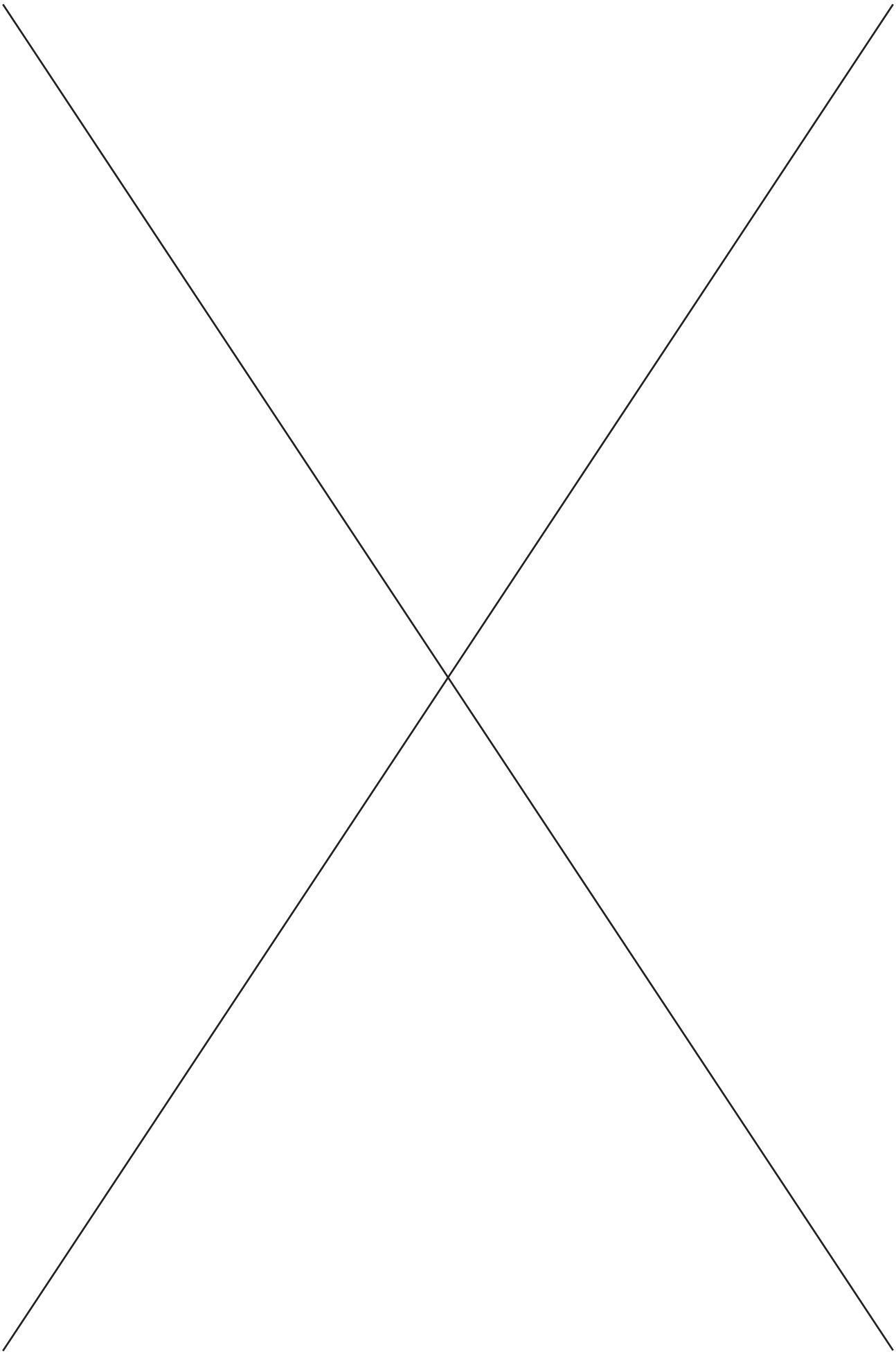


NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Annexe 2 : Courbes i-E à analyser pour l'obtention de difluor







Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PT chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Courbes courant-potentiel

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/banque-pt/pt