Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2021, filière TSI

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Exercice : générateurs électrochimiques
- Problème, partie 1 : préliminaire
- Problème, partie 2 : hydrométallurgie de l'uranium
- Problème, parties 3 à 7 : obtention du combustible
- Problème, partie 8 : dosage de l'iodure

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années : prepahelp.com/annales/cnc/tsi/2021/chimie

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

ⵜⴰⴳⵍⴷⵉⵜ ⵏ ⵍⵎⵖⵔⵉⴱ
ⵜⴰⵎⴰⵡⴰⵙⵜ ⵏ ⵜⵣⵔⴼⵜ ⵜⴰⵏⴰⵎⵓⵔⵜ ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ
ⴰⵙⵖⵙⵙⵓⵍ ⴰⵏⴰⵎⵓⵔ ⴰⵙⵖⵙⵙⵓⵍ ⴰⵏⴰⵎⵓⵔ

المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية والتكوين المهني
والتعليم العالي والبحث العلمي

Royaume du Maroc

Ministère de l'Éducation Nationale, de la Formation Professionnelle, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Département de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التجهيز و النقل و اللوجستيك و الماء
Ministère de l'Equipement, du Transport, de la Logistique et de l'Eau

المدرسة الحسنية للأشغال العمومية
Ecole Hassania des Travaux Publics

CNC 2021

Concours National Commun

d'Admission dans les Établissements de Formation d'Ingénieurs et Établissements Assimilés

Épreuve de **Chimie**

Filière : **TSI**

Durée **2 heures**

Cette épreuve comporte 5 **pages au format A4**, en plus de cette page de garde

Calculatrice autorisée

• *Le candidat donnera une grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Il convient en particulier de rappeler avec précision les* ***références*** *des questions abordées.*

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

ENJEUX ENÉRGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

Les besoins de l'humanité en énergie sont énormes et vitaux ; la consommation moyenne annuelle par habitant vaut environ $23 MWh.an^{-1}.hab^{-1}$, soit l'équivalent de $2t$ de pétrole ou $1g$ d'uranium (^{235}U). Les principales sources d'énergie fossile, le charbon et le pétrole, sont en épuisement et sont polluantes, en plus.

Les enjeux énergétiques et environnementaux s'imposent, d'où la necessité d'avoir recours à d'autres sources, comme les énergies renouvelables et la conversion chimique-électrique ; et à ce propos les accumulateurs à base de lithium connaissent un formidable essor depuis la découverte des anodes de graphite par R. Yazami, et ses équipes, vers 1990, et on cherche à augmenter davantage la capacité de stockage de leur énergie massique (en $Wh.kg^{-1}$) et volumique. Ainsi ces accumulateurs sont omniprésents dans les ordinateurs, les téléphones, les véhicules électriques (ou hybrides), etc..

Cette épreuve est formée d'un exercice (20% du barème) et d'un problème (80% du barème) ; elle comporte de nombreuses questions indépendantes.

Données

- La température $T(K) = 273 + t(^\circ C)$.
- La pression standard : P°=1 bar=$10^5 Pa$.
- On note φ l'état physique d'un corps A : $A_{\varphi : s\,,ou,\, l\,,ou,\, g}$, où s : solide, l : liquide, g : gazeux, etc.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}(mol^{-1})$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\, SI$
- La charge de l'électron, noté e^-, est $q = -e = -1,6.10^{-19}C$; le Faraday $1F = e.N_A = 96500C$.
- Formule de Nernst donnant le potentiel E(ox/red) à $25^\circ C$:

$Ox + n.e^- + \alpha.H_3O^+ \rightleftharpoons red + \beta H_2O : E(ox/red) = E^\circ(ox/red) + \frac{0,06}{n}.log_{10}\frac{a_{ox}.a^{\alpha}_{H_3O^+}}{a_{red}}$,

où a_X représente l'activité de la substance chimique X considérée et E° le potentiel standard.

- Le produit ionique de l'eau $K_e(298K) = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$.
- D'autres données sont insérées dans les parties concernées.

Exercice (4 points/20)

1. Généralités

   1.1 Donner les structures électroniques des élements $_{Z=1}^{1}$H et $_{Z=8}^{16}$O (Z : numéro atomique).

   1.2 On considère la réaction : $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$

   Préciser pour cet exemple qui est l'oxydant et qui est le réducteur.

   En termes d'échanges d'électrons, donner les définitions d'un oxydant et d'un réducteur.

   1.3 Le solvant H_2O peut être oxydé ou réduit, pour les deux couples oxydant/réducteur, notés ox_1/H_2O et H_2O/red_2, donner ox_1 et red_2.

2. Pile à combustible : certains constructeurs automobiles envisagent la possibilité d'utiliser la pile à combustible-moteur électrique, dont le fonctionnement, non polluant, est basé sur la réaction $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$.

   2.1 Écrire la demi-réaction du couple redox $2H^+/H_{2,g}$; en déduire la relation entre le nombre de moles de dihydrogène n_{H_2} et le nombre de moles d'électrons échangés n_{e^-}.

   2.2 Pour cette pile, donnez l'expression de la charge Q qui accompagne la consommation de $m_{H_2} = 1kg$ de dihydrogène. On donne la masse molaire de H_2 : $M(H_2) = 2.10^{-3}kg.mol^{-1}$.

   2.3 La force électromotrice de la pile considérée est $E = 0,7V$. En déduire la valeur de l'énergie électrique $W_e = E.Q$ pouvant être fournie par la consommation d'un kg de $H_{2,g}$.

Comme il est difficile de stocker le dihydrogène, on envisage de l'obtenir à bord du véhicule. Ainsi, sous la température T et la pression P, dans un réformeur on considère l'équilibre gazeux :
$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO_2$, d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T) = 10,41 - 0,2205.T\ (kJ.mol^{-1})$.

   2.4 Montrer que cette réaction est quantitative à $t = 300^\circ C$ (P=1bar).

   2.5 Montrer que le fonctionnement global pile-réformeur revient à brûler le méthanol CH_3OH ; écrire la réaction bilan.

3. On considère l'accumulateur au plomb (ou batterie) schématisé en figure 1 ; en général, l'énergie massique stockée est de l'ordre de $40W.h.kg^{-1}$ (l'energie d'$1W.h$: 1watt pendant 1heure).

Lors de sa décharge, on étudie la réaction d'oxydo-réduction dans cet accumulateur, permettant de générer de l'énergie électrique.
◇ La cathode (+) est formée de l'oxyde PbO_2 entourant Pb et fait intervenir le couple PbO_2/Pb^{2+}, en milieu acide ;
◇ L'anode (-) est une plaque de Pb et fait intervenir le couple Pb^{2+}/Pb ;
◇ L'électrolyte est une solution S_0 concentrée de l'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration c.
On considèrera un accumulateur comportant les indications :
Charge : $Q = 40A.h$ (1 ampère pendant 1heure) ;
Force électromotrice fém : $E = 12V$.

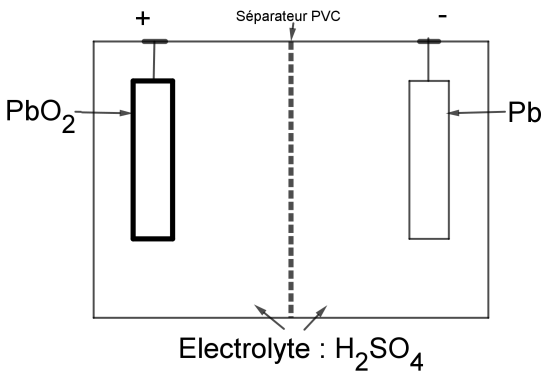


Figure 1: accumulateur au plomb

   3.1 Donner les demi-réactions ayant lieu à la borne positive et à la borne négative ; en déduire la réaction globale de la décharge.

   3.2 Lors d'une décharge complète, avec $Q = 40Ah$, calculer la masse m_{Pb} de plomb ayant réagi ; la masse molaire de Pb est $M_{Pb} = 207g.mol^{-1}$.

   3.3 On se propose de déterminer la concentration c de la solution d'acide sulfurique S_0. Pour cela on réalise une solution S_1 en mélangeant $1mL$ de la solution S_0 avec $1000mL$ d'eau pure ; on détermine le pH de S_1 qui vaut $pH_{S_1} = 2,13$.

   La première acidité de H_2SO_4 est forte et la 2^{eme} a un $pK_{a,2}(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1,9$.

   3.3.1 Dresser, selon le pH, le domaine de prédominance des espèces et justifier qu'on puisse ne considérer que certaines espèces ; on pourra, par exemple, poser $[HSO_4^-] = a$, $[SO_4^{2-}] = b$ et $[H_3O^+] = h$, etc..

   3.3.2 En écrivant les relations entre les concentrations, déterminer la valeur de c_1 concentration de S_1 ; en déduire la valeur de la concentration c.

Problème (16 points/20) : quelques étapes dans l'élaboration d'un combustible nucléaire à base d'uranium

L'uranium possède deux isotopes : $^{238}_{92}$U et $^{235}_{92}$U, avec les abondances naturelles respectives 99,27 % et 0,73 %. Seul l'isotope $^{235}_{92}$U sert à la production d'énergie nucléaire par la fission de son noyau. On étudie des étapes pour obtenir du combustible nucléaire enrichi à 3% en $^{235}_{92}$U.

1. Préliminaire

1.1. Donner la configuration électronique du fluor $_9$F. Indiquer comment varie l'électronégativité dans le tableau périodique des élements (lignes et colonnes) et commenter celle du fluor.

1.2. Donner les nombres d'oxydation de l'élement U dans les composés : UO_2, U_3O_8 et UO_3.

1.3. Étude du cristal ionique uraninite $UO_{2,s}$

Dans le cristal $UO_{2,s}$, les ions uranium forment un réseau cubique faces centrées (CFC) et les ions O^{2-} occupent les sites tétraédriques. La masse volumique de $UO_{2,s}$ vaut $\rho = 10164\, kg.m^{-3}$. On donne les masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: $M(O) = 16$ et $M(U) = 238$.

1.3.1. Dessiner la maille du cristal UO_2 en précisant les positions des cations et des anions ; et vérifier que la structure cristalline respecte la formule de l'uraninite.

1.3.2. Le rayon de l'ion oxyde vaut $R^-_{O^{2-}} = 124pm$. Déterminer le rayon du cation r^+.

2. Hydrométallurgie de l'uranium

La figure 2 donne le diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium établi, en solution diluée, pour une concentration $c(en\, mol.L^{-1})$ d'uranium total dissous (aq) et pour $pH \leq 4$.
Les espèces prises en considération sont : U_s, U^{3+}_{aq}, U^{4+}_{aq}, $U(OH)_{4,s}$, $\mathrm{UO}^{2+}_{2,aq}$, et $UO_2(OH)_{2,s}$.
On utilise la convention que sur la frontière entre deux espèces dissoutes, les concentrations en élement uranium de ces deux espèces sont égales.
On donne $E^\circ_1(U^{3+}/U) = -1,80V$.

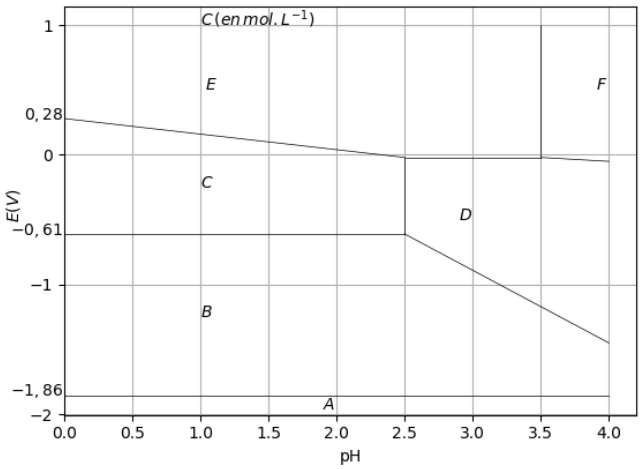


Figure 2: Diagramme $E(pH)$ de l'uranium

2.1. Recopier le tableau suivant et indiquer pour chacune des espèces de l'élément U la lettre correspondante de A à F dans le diagramme $E(pH)$.

Espèce	U	U^{3+}_{aq}	U^{4+}_{aq}	$U(OH)_{4,s}$	$\mathrm{UO}^{2+}_{2,aq}$	$UO_2(OH)_{2,s}$
Lettre d'identification						

2.2. À partir du graphe $E(pH)$, déterminer la concentration c pour laquelle il a été construit.

2.3. À partir du graphe $E(pH)$, déterminer le produit de solubilité K_s du solide $UO_2(OH)_{2,s}$.

2.4. À partir du graphe $E(pH)$, déterminer la valeur du potentiel $E_1^\circ(UO_{2,aq}^{2+}/U_{aq}^{4+})$.

Le minerai d'uranium se trouve dans la nature sous forme d'oxyde $UO_{2,s}$; la lixiviation du minerai par l'acide sulfurique en présence de fer III permet d'obtenir UO_2SO_4.

2.5. Une solution aqueuse maintenue à $pH = 0$ constant, contient $[U^{4+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$. On donne à 298K le potentiel oxred $E_2^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,68V$.
Écrire l'équation-bilan et calculer sa constante d'équilibre $K(T = 298K)$. Commenter.

2.6. La vitesse de cette réaction est de la forme : $v = k.[Fe^{3+}]^1.[U^{4+}]^1$. Préciser avec justification si la réaction est élémentaire ou non ; quel argument physique pourrait appuyer cette réponse?

2.7. Donner la loi d'Arrhenius $k(T)$ reliant la constante de vitesse k à la température T.

3. Pour un équilibre chimique, donner l'expression de son enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de son enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ et de son entropie de réaction $\Delta_r S^\circ(T)$.
Qu'appelle-t-on approximation d'Ellingham? Cette approximation sera utilisée dans la suite.

4. Étape de l'obtention de l'oxyde $UO_{2,s}$

L'attaque acide du minérai suivie de plusieurs opérations aboutit à l'oxyde solide $UO_{3,s}$. Cet oxyde est réduit par l'ammoniac pour donner l'oxyde $UO_{2,s}$, selon l'équilibre :

(1) : $UO_{3,s} + \frac{2}{3}NH_{3,g} \rightleftharpoons UO_{2,s} + \frac{1}{3}N_{2,g} + H_2O_g$, $\Delta_r G_1^\circ(T) = -72,1 - 0,105.T$ (en $kJ.mol^{-1}$)

4.1. On travaille à $P = 1bar$ et à $T_1 = 500K$, montrer que la réaction est quantitative.

4.2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ(298K)$.
En déduire dans quel sens doit-on faire varier la température T, à pression constante, pour favoriser la synthèse de $UO_{2,s}$.

4.3. Dans quel sens doit-on faire varier la pression P, à température constante, pour favoriser la synthèse de $UO_{2,s}$?

4.4. Étude de la possibilité de réduction de UO_3 en uranium U.

Déterminer l'enthalpie libre standard de l'équilibre de dismutation : $3\,UO_{2,s} \rightleftharpoons 2\,UO_{3,s} + U_s$.
Montrer que la réduction de $UO_{3,s}$ conduit à $UO_{2,s}$, et qu'on n'obtient pas le métal U.

Données thermodynamiques à 298K

Corps	U_s	$UO_{2,s}$	$UO_{3,s}$
$\Delta_f H^\circ(kJ.mol^{-1})$	0	-1085	-1224
$S^\circ(J.K^{-1}.mol^{-1})$	50,2	77	96,1

5. Étape de l'obtention du térafluorure d'uranium $UF_{4,s}$: on travaille à $T_2 = 700K$, et à $P = 1bar$.

On considère l'équilibre (2) : $UO_{2,s} + 4\,HF_g \rightleftharpoons UF_{4,s} + 2\,H_2O_g$, $\Delta_r G_2^\circ(T) = -235,2 + 0,2435.T\ (kJ.mol^{-1})$

Calculer la constante d'équilibre $K_2(T_2)$ et déterminer les pressions partielles à l'équilibre ; on justifiera d'éventuelles approximations.

6. Étape de l'obtention de l'hexafluorure d'uranium $UF_{6,g}$ et de l'enrichissement

6.1. On considère l'équilibre : (3) : $UF_{4,s} + F_{2,g} \rightleftharpoons UF_{6,g}$
L'affinité chimique standard de cet équilibre est $A_3^\circ(T) = 276 - 0,127.T\ (kJ.mol^{-1})$; montrer que la synthèse est quantitative à $T_3 = 523K$.

Le fluor possède un seul isotope $^{19}_{9}$F. Pour enrichir le produit obtenu en l'isotope fissile $^{235}_{92}$U, on peut utiliser la centrifugation du gaz $UF_{6,g}$ car celle-ci permet de séparer les molécules gazeuses selon leur masse molaire ; et à partir de $UF_{6,g}$ enrichi, on obtient le combustible $UO_{2,s}$ enrichi.

6.2. Compte tenu des différents isotopes considérés, combien de masses molaires observera -t-on? Justifier pourquoi on s'intéresse au gaz enrichi en le composé à faible masse molaire.

6.3. Étude des changements d'états physique de l'hexafluorure d'uranium

On s'intéresse aux changements d'état solide-gaz et liquide-gaz pour UF_6 et on donne la relation entre la pression de vapeur saturante (en bars) et la température (en K) :

$$UF_{6,s} \rightleftharpoons UF_{6,g} \quad : \quad log_{10}P_{s,sg}(T) = 7,7672 - \frac{2559,5}{T}$$

$$UF_{6,l} \rightleftharpoons UF_{6,g} \quad : \quad log_{10}P_{s,lg}(T) = 4,6588 - \frac{1511,3}{T}$$

6.3.1. Déterminer la température et la pression du point triple τ : T_τ et P_τ.

6.3.2. On se place à $P_0 = 1bar$, à quelle température T_0 le gaz $UF_{6,g}$ est en équilibre diphasique? sous quel état, solide ou liquide, se trouve-t-il alors?

7. Les étapes précédentes sont suivies par la réaction-bilan : $UF_6 + 2\,H_2O + H_{2,g} \rightarrow UO_{2,s} + 6\,HF_g$.

   Pour la fission nucléaire est-il necessaire d'obtenir le métal enrichi en ^{235}U? Justifier.

La fission nucléaire s'accompagne par l'émission d'éléments radioactifs très dangereux pour les êtres vivants (cancers, mutations, ...). En particulier l'iode ^{131}I inhalé a la propriété de se fixer très rapidement sur la glande thyroïde ; pour éviter cette contamination, on sature celle-ci avec de l'iode non radioactif, avant exposition, par ingestion de comprimés d'iodure de potassium $K^{127}I$.

8. On se propose de déterminer la masse m de $K^{127}I$ contenue dans un comprimé à l'aide d'un dosage par une solution étalonnée de nitrate d'argent. On réalise une solution (S) par dissolution de dix comprimés d'iodure de potassium dans un volume $V_0 = 1000mL$ d'eau. On dose les ions iodure contenus dans $V_1 = 100mL$ d'une prise d'essai de (S) à l'aide d'une solution de nitrate d'argent de concentration $c_{Ag^+} = 0,130mol.L^{-1}$ placée dans une burette.

   On effectue un suivi de la conductivité σ de la solution contenue dans le bécher, pour un volume versé v, et on obtient la courbe de la figure 3.

Données :
L'iodure d'argent AgI est un solide ionique jaune de produit de solubilité $pK_s = 16,1$.
La masse molaire de l'iodure de potassium KI : $M = 166,00g.mol^{-1}$.

8.1. Commenter et expliquer, qualitativement, l'allure de la courbe $\sigma(v)$.

8.2. En déduire la valeur de la masse m d'iodure de potassium contenue dans un comprimé.

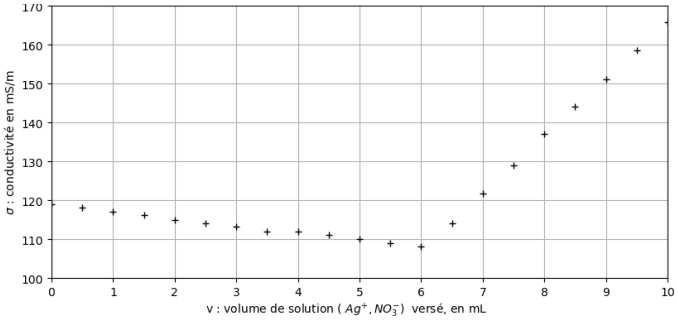


Figure 3: Suivi de la conductivité lors du dosage de (K^+, I^-) par (Ag^+, NO_3^-)

Fin de l'épreuve.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI 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

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Diagrammes potentiel-pH
- 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

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/cnc/tsi