Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2024, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30

Ce que traite le sujet

- Étude du dioxyde d'uranium
- Obtention du trioxyde d'uranium
- Réduction du trioxyde en dioxyde d'uranium
- Obtention du tétrafluorure d'uranium

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/mp/2024/chimie

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

A2024 – CHIMIE MP

**ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,
CHIMIE PARISTECH - PSL.**

**Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).**

CONCOURS 2024

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente
sur la première page de la copie :*

CHIMIE - MP

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages de texte.

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

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence
Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.

Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

Industrie de l'extraction de l'uranium

Les données utiles à la résolution du problème et les approximations de calcul sont fournies à la fin de l'énoncé (page 6).

Ce sujet propose d'aborder certaines des étapes permettant d'obtenir le combustible nucléaire à base d'uranium. Les cinq parties du sujet sont totalement indépendantes.

L'uranium est un élément chimique découvert en 1789 à partir de roches provenant d'un gisement en République Tchèque. Nommé en l'honneur de la planète Uranus, il fut isolé pour la première fois en 1841 par le chimiste Eugène-Melchior Péligot.[1] L'uranium naturel est composé de trois principaux isotopes : ^{238}U, ^{235}U et ^{234}U. Avec l'essor du nucléaire dans la production d'électricité, l'industrie de l'extraction de l'uranium et du traitement du minerai d'uranium a connu un développement exceptionnel. Cette activité, qui était pratiquement inexistante jusqu'au début des années 1940 (l'uranium n'était alors qu'un sous-produit des industries du vanadium et du radium), est devenue une grande industrie hydrométallurgique : aucune branche du traitement des minerais n'a connu un développement aussi rapide jusqu'à nos jours.

Nous allons aborder une partie des différentes étapes de l'industrie de l'uranium permettant d'obtenir du combustible nucléaire, utilisé dans les centrales, à partir du minerai d'uranium (Figure 1).

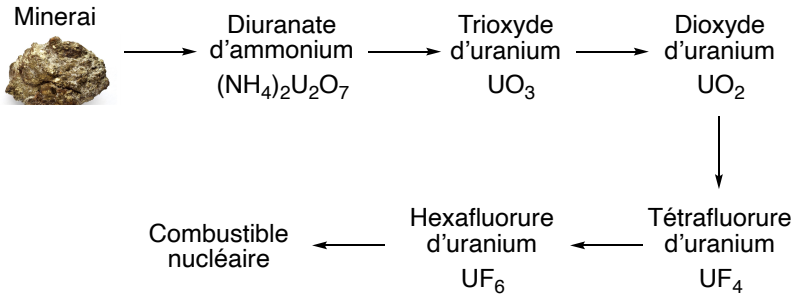


***Figure 1**. Production du combustible nucléaire d'uranium.*

Étude du dioxyde d'uranium

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique Z = 92, appartenant au groupe des actinides de la classification périodique.

Q1- A l'aide des abondances des isotopes de l'uranium (Annexe 2, page 6) évaluer la masse molaire de l'uranium naturel.

[1] F. Hatert, F. Dal Bo, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, **2018**, *87*, 8–20.

Principal minerai d'uranium, le dioxyde d'uranium ou uraninite (UO_2), de couleur noire, est un minerai cubique. C'est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} et O^{2-}. L'uraninite cristallise de la manière suivante : les ions U^{4+} dans un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques.

Q2- Représenter la maille cristalline correspondante.

Q3- Déterminer numériquement le paramètre de maille *a*.

Q4- Indiquer le nombre de chacun des ions par maille, 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.

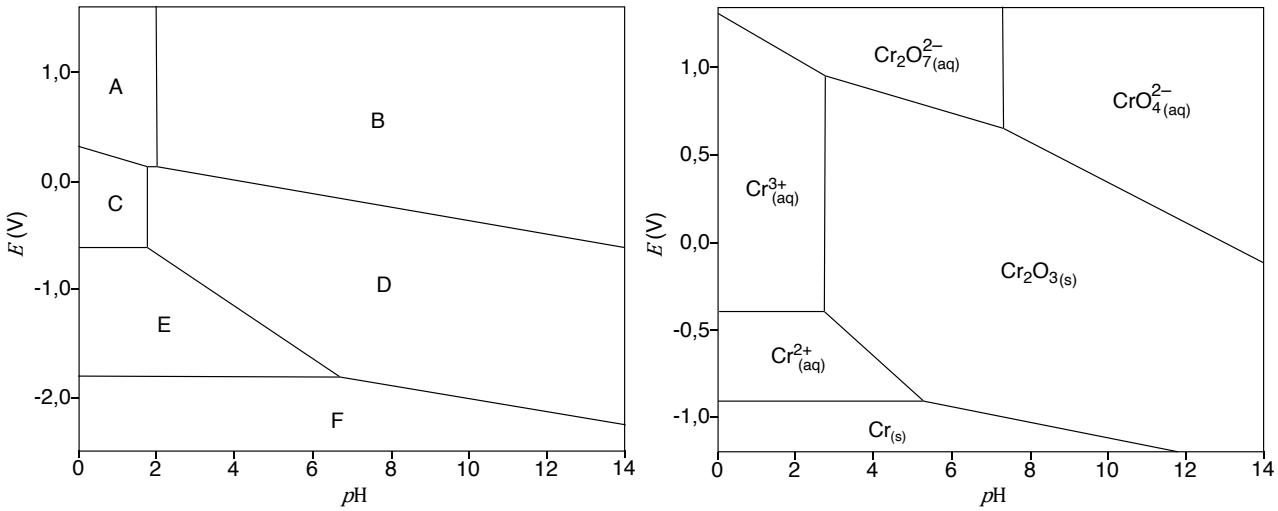
Q5- Exprimer de manière littérale puis numérique la masse volumique de l'uraninite.

Obtention du trioxyde d'uranium

Le minerai uranifère est dissous dans de l'acide nitrique, et une oxydation en ion U(VI) est réalisée, permettant l'obtention des ions uranyle UO_2^{2+}. Il est intéressant à ce stade de titrer les ions uranyle obtenus afin de contrôler la quantité d'uranium extraite du minerai (Document 1).

Document 1. *Titrage des ions uranyles* UO_2^{2+}.
Étape 1. À une solution contenant de 1 à 25 mg de sel d'uranyle dans 20 mL d'acide sulfurique à 2 mol·L^{-1}, sont ajoutées quelques gouttes d'une solution de phénosafranine à 0,025 % (indicateur d'oxydoréduction dont la forme réduite est incolore et la forme oxydée rouge). Une solution de Cr(II) (préparée juste avant l'emploi par réduction d'une solution de chlorure de chrome(III) à 0,5 mol·L^{-1} par de l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique à 0,1 mol·L^{-1}) est ajoutée goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur du rouge à l'incolore, puis un léger excès est ajouté. *Étape 2.* Pendant quelques instants, de l'air est mis à barboter jusqu'au nouveau virage au rouge de l'indicateur. *Étape 3.* Enfin un dosage par une solution de permanganate de potassium est réalisé.

Afin de pouvoir étudier le principe de ce dosage, il est tout d'abord nécessaire d'analyser les diagrammes *E-p*H de l'uranium et du chrome (Figure 2).



Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à 1 mol·L^{-1} et en se limitant aux espèces suivantes pour l'uranium : $U_{(s)}$, $U^{3+}_{(aq)}$, $U^{4+}_{(aq)}$, $UO^{2+}_{2\,(aq)}$, $U(OH)_{3\,(s)}$, $U(OH)_{4\,(s)}$, $UO_2(OH)_{2\,(s)}$.

***Figure 2**. Diagrammes E-pH de l'uranium (gauche) et du chrome (droite).*

Q6- Pour le diagramme *E-p*H 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.

Q7- À l'aide de la formule de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.

Q8- Déterminer les *p*H des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.

Q9- À la lecture des deux diagrammes *E-p*H (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)

Il faut ensuite éliminer les ions chrome(II) versés en excès, ce qui est fait lors de l'étape 2 grâce au dioxygène de l'air (Document 1).

Q10- Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (aucune équation de réaction n'est demandée) ?

Q11- 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.

Q12- Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° de cette réaction à 25 °C.

Une fois le dosage réalisé, des étapes de purification peuvent avoir lieu : une extraction avec un solvant ou une résine échangeuse d'ions, concentration puis précipitation du diuranate d'ammonium $(NH_4)_2U_2O_7$ par addition d'ammoniac NH_3. La calcination du diuranate d'ammonium produit le trioxyde d'uranium.

Q13- Proposer une équation de réaction modélisant la calcination du diuranate d'ammonium, sachant que de l'ammoniac est également formé.

Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium

Le dioxyde d'uranium est le plus souvent obtenu par réduction du trioxyde d'uranium via l'action d'un gaz réducteur comme le dihydrogène ou l'ammoniac ou via l'action d'un solide réducteur comme le carbone.

Réduction du trioxyde d'uranium par l'ammoniac

Le trioxyde d'uranium est réduit en dioxyde d'uranium par l'ammoniac selon la réaction :

$$3\ UO_{3\,(s)} + 2\ NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons 3\ UO_{2\,(s)} + N_{2\,(g)} + 3\ H_2O_{(g)} \quad \text{(Réaction 1)}$$

Q14- 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_1° de la réaction avec la température, indiquer si la formation de UO_2 est favorisée à haute ou basse température.

Q15- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ à 298 K.

Q16- 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 $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

Q17- Calculer la constante d'équilibre K_1° à 900 K. Conclure.

Réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide

Dans le cas de la réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide, la réaction se produit grâce à la mise en contact des poudres des solides des deux phases. Le déroulement de la réaction va alors dépendre fortement de la qualité du mélange. Afin de mieux comprendre et contrôler les phénomènes mis en jeu au cours de la carboréduction, des études ont été réalisées sur l'effet d'un broyage du mélange des deux poudres par une analyse thermogravimétrique (Figure 3), technique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (pour une température variant de la température ambiante à 900 °C dans notre cas).[2]

[2] F. Poncet, F. Valdivieso, M. Pijolat, *Transformation de mélanges de poudres de trioxyde d'uranium et de carbone*. 2ème Colloque Sciences et Technologies des Poudres, Mars 1998, Lyon (France).

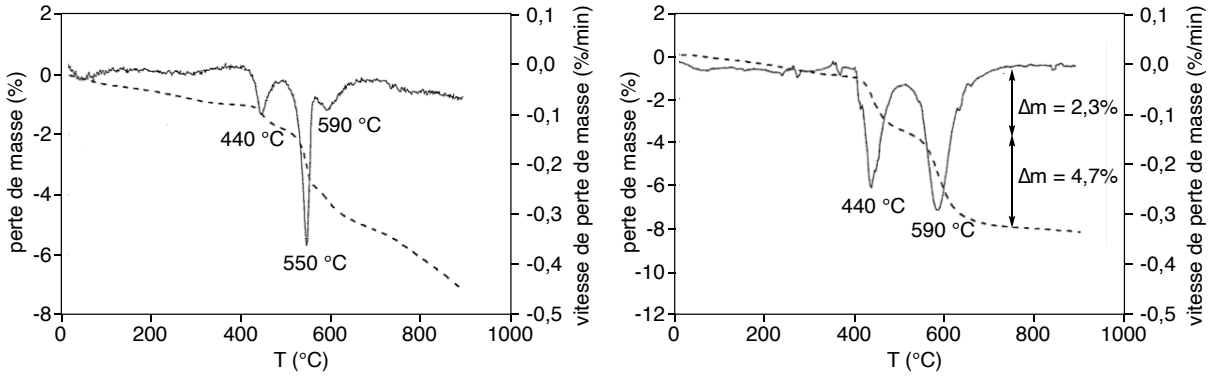


***Figure 3**. Courbes de perte de masse (pointillés) et vitesse de perte de masse (trait plein) pour le mélange non broyé (gauche) et broyé (droite).*[2]

D'après les calculs de perte de masse théorique et compte tenu de la stœchiométrie UO_3/C du mélange, les pics de perte de masse situés à 440 °C et 590 °C sont attribués aux deux transformations suivantes (les pertes de masses étant données pour le mélange broyé) :

$$3\ UO_{3\,(s)} + 1/2\ C_{(s)} \rightleftharpoons U_3O_{8\,(s)} + 1/2\ CO_{2\,(g)} \qquad \Delta m = 2{,}3\ \%$$

$$U_3O_{8\,(s)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 3\ UO_{2\,(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad \Delta m = 4{,}7\ \%$$

Q18- 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 possible.

Obtention du tétrafluorure d'uranium

Le dioxyde d'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium au cours d'une hydrofluoration par voie sèche selon la réaction 2 :

$$UO_{2\,(s)} + 4\ HF_{(g)} \rightleftharpoons UF_{4\,(s)} + 2\ H_2O_{(g)} \qquad \text{(Réaction 2)}$$

Cet équilibre a été étudié sous une pression de 1 bar en faisant passer du fluorure d'hydrogène gazeux sur du dioxyde d'uranium solide. Le rapport des pressions partielles à l'équilibre $x = \frac{P_{HF}}{P_{H_2O}}$ est égal à 10^{-2} dans le gaz sortant à 200 °C.

Q19- En déduire la constante d'équilibre thermodynamique K_2° de la réaction à cette température.

Fin de l'épreuve

Annexes

***Annexe 1**. Constantes usuelles et approximations de calculs.*

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6.10^{23}$ mol^{-1}.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

On considèrera : $\frac{4}{\sqrt{3}} \approx 2{,}3$; $\ln x \approx 2{,}3$ et $\frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln x \approx 0{,}06 \times \log x$ à 298 K ; $\pi \approx 3$; $110^3 \approx 1{,}3.10^6$; $120^3 \approx 1{,}7.10^6$; $530^3 \approx 150.10^6$.

***Annexe 2**. Principaux isotopes de l'uranium et abondances naturelles et masse molaires.*

$^{238}_{92}$U (99,27%), $^{235}_{92}$U (0,72%), et $^{234}_{92}$U (0,005%).

Masse molaire de l'oxygène $^{16}_{8}$O : 16 g·mol^{-1}.

***Annexe 3**. Rayons ioniques.*

U^{4+} : $r_+ = 110$ pm ; O^{2-} : $r_- = 120$ pm

***Annexe 4.** Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C.*

MnO_4^-/Mn^{2+} : $E° = 1{,}5$ V ;

U^{3+}/U : $E° = -1{,}8$ V ;

U^{4+}/U^{3+} : $E° = -0{,}6$ V ;

UO_2^{2+}/U^{4+} : $E° = 0{,}3$ V.

***Annexe 5**. Produits de solubilité à 25°C.*

$U(OH)_3$: $pK_S = 19$;

$U(OH)_4$: $pK_S = 49$;

$UO_2(OH)_2$: $pK_S = 24$.

***Annexe 6**. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).*

Espèce	$N_{2\,(g)}$	NH_3 (g)	$HF_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	UO_2 (s)	UO_3 (s)	UF_4 (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	0	–47	–270	–240	–1100	–1200	–1900
S_m° (J·mol^{-1}·K^{-1})	190	190	170	190	80	100	150

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP 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
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- 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/mines/mp