

Mines Chimie MP 2000 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Valérie Bourrel (agrégée de Chimie); il a été relu par Sébastien Taillemite (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris) et Ludovic Tricoire (École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris).

L'épreuve se compose de trois parties indépendantes et concerne l'étude de quelques aspects de la chimie de l'uranium. Le but final est de justifier les conditions industrielles utilisées pour la préparation de l'uranium.

La première partie propose quelques calculs classiques sur la structure cubique centré, puis demande d'utiliser les structures électroniques afin de justifier l'existence de composés de degré d'oxydation stable.

La deuxième partie est consacrée à l'étude redox de l'uranium en solution aqueuse : on s'intéresse aux différents degrés d'oxydation possibles.

Enfin, dans la troisième partie (la plus longue), on étudie un procédé d'obtention de l'uranium. Une étude thermodynamique permet d'estimer l'influence de différents paramètres sur les équilibres intervenant dans ce procédé.

Ce sujet est indéniablement long par rapport au temps imparti...

Indications**A Cristallographie**

- 1 Écrire que les atomes sont tangents le long de la grande diagonale du cube.
- 4 Comparer la structure électronique de l'uranium à celle du gaz noble le plus proche.

B L'uranium en solution aqueuse

- 6 Pour le couple $U_{(s)}/U_{(aq)}^{4+}$, on utilise les couples $U_{(s)}/U_{(aq)}^{3+}$ et $U_{(aq)}^{3+}/U_{(aq)}^{4+}$.
- 7 Le point d'abscisse $n = 4$ est représentatif de l'espèce U^{4+} .
- 8 Écrire l'expression de la pente du segment en faisant intervenir $E_{U^{4+}/UO_2^+}^\circ$ et $E_{UO_2^+/UO_2^{2+}}^\circ$.
- 9 Comparer les pentes des segments apparaissant dans le diagramme de Frost et généraliser le résultat de la question 8.

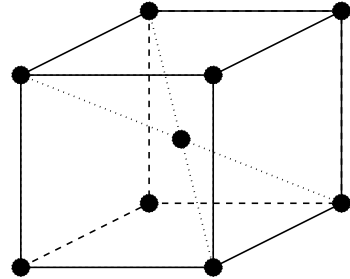
C Métallurgie

- 13 Essayer une démonstration par l'absurde.
- 16 Se rappeler que l'entropie augmente lorsque le désordre augmente.
- 17 Intégrer la loi de Van't Hoff en considérant que $\Delta_r H_2^\circ$ est indépendant de la température.
- 18 Écrire que $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ puis utiliser les résultats de la question précédente.
- 19.c Écrire que K_2 est le rapport des pressions partielles.
Se ramener à une équation du second degré en α .
 α ne peut être supérieur à 1.
- 19.d Poser $x = \frac{1}{4P_i \sqrt{K_2}}$.
- 20.a Calculer le nombre de moles de UO_2 qui devraient être consommées. Le comparer au nombre de moles initialement présentes.
- 20.c On reste en rupture d'équilibre.

A Cristallographie

1 La maille conventionnelle associée à la structure cubique centré est :

Maille conventionnelle cubique centré : un atome à chaque sommet du cube et un atome au centre.



La relation entre l'arête a de la maille usuelle et le rayon atomique R s'obtient en écrivant que les atomes sont tangents le long de la grande diagonale du cube, d'où $a\sqrt{3} = 4 \times R$. Par conséquent, on trouve

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

A.N.

$$R \simeq 1,51 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

2 En s'appuyant sur la maille dessinée ci-dessus, on trouve :

– **Nombre d'atomes par maille**

On compte huit atomes à chaque sommet commun à huit mailles, et un atome au centre du cube appartenant en propre à une seule maille d'où le nombre d'atomes par maille :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ atomes par maille}$$

– **Coordinance**

L'atome situé au centre du cube est au contact des huit atomes situés au centre du cube, donc **la coordinance vaut 8** (structure non compacte).

– **Compacité**

La compacité \mathcal{C} est donnée par la formule générale :

$$\mathcal{C} = \frac{\text{nombre d'entités par maille} \times \text{volume d'une entité}}{\text{volume d'une maille}}$$

Soit, ici :

$$\mathcal{C} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

En utilisant la relation obtenue à la question 1 pour remplacer R en fonction de a , il vient :

$$\mathcal{C} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \simeq 0,68$$

Pour un assemblage compact de sphères **toutes identiques**, la compacité est de 0,74. La valeur trouvée ici est inférieure à cette compacité limite, ce qui est logique.

3 La masse volumique ρ est donnée par la formule générale :

$$\rho = \frac{\text{nombre d'entités par maille} \times \text{masse d'une entité}}{\text{volume d'une maille}}$$

Soit, ici :

$$\rho = \frac{N M_U}{N_a a^3}$$

A.N.

$$\rho = \frac{2 \times 238.10^{-3}}{6,0.10^{23} \times (3,5.10^{-10})^3} \quad (\text{kg.m}^{-3})$$

Donc

$$\rho = 18,50.10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 18,5 \text{ g.cm}^{-3}$$

| Cette densité de 18,5 peut être comparée à celle du plomb : 11,3.

4 L'uranium peut facilement perdre les électrons les plus externes de sa structure électronique : 2 électrons de la couche $7s$, 1 électron de la $6d$ et 3 électrons de la $5f$. Il acquiert ainsi la structure électronique particulièrement stable du gaz noble qui le précède (le radon) et est alors au degré d'oxydation +VI.

• **Le soufre**

D'après l'énoncé, on sait que Z est compris entre 11 et 17. La structure électronique est donc du type $1s^2 2s^2 2p^6 3s^n 3p^m$. Puisque le soufre donne des composés stables au degré d'oxydation +VI, on doit avoir $n + m = 6$ d'où $n = 2$ et $m = 4$,

donc finalement

$$Z = 16 \quad \text{et} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

• **Le chrome**

Les éléments de la colonne 6 donnent facilement des composés stables au degré +VI puisqu'ils acquièrent ainsi la structure électronique particulièrement stable du gaz noble qui les précède dans la classification périodique. Ainsi, le chrome, de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ peut facilement perdre les électrons des sous-couches $4s$ et $3d$ pour obtenir la structure électronique de l'argon.

| Noter l'anomalie de la structure électronique du chrome pour lequel on attendrait $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$. En effet, la sous-couche électronique $3d$ est plus stable lorsqu'elle est à moitié remplie. Mais cela ne change rien à l'analyse faite ici.

Le chrome est dans la quatrième période, le molybdène dans la cinquième et l'uranium dans la septième : l'augmentation du rayon métallique peut s'expliquer par l'augmentation du nombre quantique principal n . La taille des atomes appartenant à une même colonne augmente lorsqu'on se déplace de haut en bas dans la colonne.