

A 2000 Chimie MP

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES,
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ECOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2000

CHIMIE

Filière : MP

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

Sujet mis à disposition des concours :
ENSAE (Statistique), ENSTIM, INT, TPE-EIVP

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

CHIMIE 2000 - Filière MP

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière MP, comporte 5 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le 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.

DEBUT DE L'ENONCE

L'URANIUM

L'objet de l'épreuve est l'étude de quelques aspects de la chimie de l'uranium et de ses dérivés.

L'épreuve comprend trois parties A, B, C indépendantes.

Un élément combustible nucléaire comprend deux parties : une gaine et le combustible nucléaire lui même. Le combustible est le plus souvent l'uranium (métal ou alliage d'uranium) ou encore le dioxyde d'uranium UO_2 ; poudre brun foncé mise sous forme de comprimé.

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique $Z = 92$, appartenant au groupe des actinides du tableau des éléments. L'actinium ($Z = 89$) est situé en dessous du lanthane (colonne III a). L'uranium se présente dans l'écorce terrestre principalement sous forme de 2 isotopes, radioactifs : ^{238}U (99,3%) et ^{235}U (0,7%).

L'uranium est extrait d'un minerai, à faible teneur, contenant l'uranium sous forme U_3O_8 . Généralement le minerai est attaqué à l'acide sulfurique en présence d'un oxydant fort, le chlorate de potassium. Après diverses opérations de purification, on obtient une solution aqueuse concentrée de nitrate d'uranyle (UO_2^{2+}). Puis le trioxyde d'uranium UO_3 , solide orange, est préparé par précipitation du nitrate, suivie d'une calcination.

L'élaboration de l'uranium comprend ensuite deux phases, la préparation du tétra fluorure UF_4 , suivie de la réduction en métal.

Pour mieux comprendre les étapes précédentes, on se propose, après avoir examiné quelques propriétés structurales, d'étudier les domaines de stabilité des espèces contenant de l'uranium en solution aqueuse, de détailler et analyser les étapes de préparation du métal.

A - Cristallographie

L'uranium possède trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion (1132°C).

La phase α apparaît pour $t < 668^\circ\text{C}$. La phase β existe entre 668°C et 775°C .

La phase γ est de structure cubique centré pour $775^\circ\text{C} < t < 1132^\circ\text{C}$.

A l'aide des données ci-après on demande de préciser quelques caractéristiques structurales de la phase γ .

Données (à 1% près) :

Masse molaire de l'uranium : $M = 238 \text{ g mol}^{-1}$

$a = 350 \text{ pm}$ (soit $3,50 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)

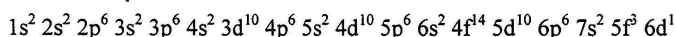
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23}$

1. Dessiner une maille conventionnelle du réseau cristallin associé à cette phase. Quelle est la relation qui lie le côté a de la maille usuelle et le rayon atomique R de l'uranium ? Calculer le rayon atomique de l'uranium dans cette structure (2 chiffres significatifs suffisent).

2. Calculer le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité.

3. Calculer la masse volumique de l'uranium (2 chiffres significatifs suffisent).

4. La configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental est :



Expliquer pourquoi on trouve fréquemment l'uranium au degré d'oxydation +VI.

D'autres éléments donnent aussi des composés stables au degré +VI : parmi ceux-ci, on trouve :

- le soufre. Donner le numéro atomique du soufre et sa configuration électronique sachant qu'il donne des composés stables au degré d'oxydation +VI et qu'il se situe dans la classification périodique entre le néon (Ne , $Z=10$) et l'argon (Ar , $Z=18$).
- les éléments de transition de la colonne 6 : chrome, molybdène, tungstène. Expliquer pourquoi ces éléments donnent des composés stables au degré +VI, en traitant uniquement le cas du chrome (Cr , $Z=24$).

Citer une cause possible à l'origine des différences observées entre les rayons métalliques de certains éléments de la colonne 6 et celui, calculé en 1, de l'uranium, de numéro atomique $Z = 92$:

Elément	Chrome (Cr , $Z=24$)	Molybdène (Mo , $Z=42$)
rayon métallique (pm)	129	139

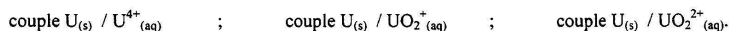
B - L'uranium en solution aqueuse.

On donne ci-dessous les potentiels redox standard (à pH = 0 et à 25°C) des principaux couples de l'uranium. Les indices (s) et (aq) désignent respectivement les espèces en phase solide et en solution aqueuse.

Couple redox	$U_{(s)}/U^{3+}_{(aq)}$	$U^{3+}_{(aq)}/U^{4+}_{(aq)}$	$U^{4+}_{(aq)}/UO_2^{+}_{(aq)}$	$UO_2^{+}_{(aq)}/UO_2^{2+}_{(aq)}$
E° (V)	- 1,8	- 0,63	+ 0,60	+0,05

On rappelle que : $\frac{\mathcal{F}}{RT \ln 10} = \frac{1}{0,06}$ à 300 K.

- Donner le degré d'oxydation n de l'uranium dans chacune des espèces indiquées.
- Calculer les potentiels redox standard E_n^0 , n étant le degré d'oxydation de l'uranium dans l'espèce considérée en solution aqueuse, pour les trois couples suivants :



- Construire un diagramme avec en ordonnée le produit $n \cdot E_n^0$ et en abscisse n. Placer sur ce diagramme les points représentatifs des différentes espèces considérées, et tracer le diagramme (appelé diagramme de FROST) en joignant les points représentatifs. *Le diagramme pourra être tracé sur la copie.*

- Montrer que la pente du segment reliant les points d'abscisses n = 4 et n = 6 représente le potentiel standard du couple $U^{4+}_{(aq)} / UO_2^{2+}_{(aq)}$.

- En déduire que, d'après le diagramme, l'espèce UO_2^{+} n'est pas stable en solution aqueuse.

- En milieu acide, UO_2^{+} subit une dismutation.

Ecrire les demi-réactions redox et la réaction de dismutation.

Définir et calculer l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre de cette dismutation.

Peut-on dire que la réaction de dismutation est quantitative ?

- Justifier qualitativement le choix des conditions d'attaque du minéral, précisées en introduction de l'énoncé, et expliquer pourquoi on obtient l'ion uranyle UO_2^{2+} en fin de traitement.

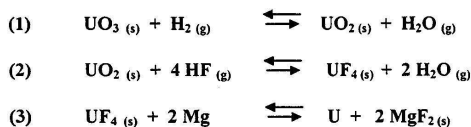
C - Métallurgie

On décrit maintenant un procédé d'obtention de l'uranium à partir de son trioxyde par plusieurs réactions.

On négligera pour simplifier les réactions faisant intervenir notamment le composé intermédiaire U_3O_8 .

On peut ainsi schématiquement représenter le procédé d'élaboration de l'uranium par les trois réactions suivantes, réalisées chacune sous une pression de 1 bar, mais dans des fours différents.

L'indice (g) se rapporte à une espèce en phase gazeuse.



Etude de la réaction de formation de UO_2 .

En fait la première étape du procédé décrit ci-dessus (P1) peut se dérouler autrement :

La réaction (1) de réduction par l'hydrogène de UO_3 peut être remplacée par une étape réactionnelle, à l'abri de l'air, sous une pression de 1 bar, faisant intervenir de l'ammoniac NH_3 gazeux envoyé sur UO_3 à relativement basse température, pour donner directement UO_2 . Dans le même four, et avec la même pression, on envoie ensuite le réactif HF pour obtenir UF_4 à 98 %, qualité requise pour l'étape (3), ou encore pour un autre traitement, la fluoration étant alors destinée à préparer UF_6 servant à enrichir en ^{235}U le combustible.

12. Comparer qualitativement les intérêts présentés par les deux procédés.

Etude de la réaction de formation de UF_4 .

Dans la plupart des pays, le fluorure servant à préparer l'uranium métallique destiné aux piles est préparé actuellement à partir de l'oxyde UO_2 et de l'acide fluorhydrique.

13. La réaction de UO_2 avec HF dégage de l'eau et l'on pourrait craindre que l'accumulation de cette eau dans le réacteur ne déplace l'équilibre (1) vers UO_3 : montrer qu'il n'en est rien et que l'on peut considérer l'équilibre (2) comme indépendant du premier.

14. On admet dans la suite que les variations d'entropie standard et d'enthalpie standard liées à la réaction 2 sont constantes dans le domaine de température étudié.

Dans quel type de diagramme cette approximation est-elle utilisée ?

15. Définir et expliquer en 50 mots maximum ce que signifie la variance d'un système.

Calculer la variance du système à l'équilibre constitué des espèces chimiques intervenant dans l'équilibre 2, et interpréter le résultat.

16. Calculer, d'après les données thermodynamiques, les variations d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et d'entropie standard $\Delta_r S^\circ$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

D'après les lois de Le Chatelier et sans calcul, indiquer si la réaction (2) est favorisée dans le sens souhaité par une élévation ou un abaissement de la température.

Donner la signification physique du signe de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$.

Données : entropie standard et enthalpie standard de formation des corps à 25°C.

Ce tableau contient plus de données que nécessaire, il appartient au candidat de choisir les données utiles.

	$\text{UO}_3(\text{s})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{UO}_2(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{HF}(\text{g})$	$\text{UF}_4(\text{g})$	$\text{U}(\text{s})$
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	98,6	130,6	77,8	188,8	173,5	151,1	50,3
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-1264	0	-1130	-242	-269	-1854	0

On rappelle que la constante des gaz parfaits a pour valeur approximative : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

17. DOMANGE ET WOHLHUTER ont étudié l'équilibre (2) entre 200 °C et 600 °C et tracé la courbe $\ln(K_2)$ en fonction de $1/T$ (K). Ils ont obtenu une droite dont la pente vaut 16670 K^{-1} .

Citer la loi de Van't Hoff, en déduire la relation entre $\ln(K_2)$ et $1/T$ en indiquant quelles hypothèses sont faites.

En déduire la valeur de la variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$.

Comparer cette valeur avec celle obtenue à partir des tables thermodynamiques.

18. Donner la relation donnant la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température pour la réaction (2).

Calculer la température d'inversion de cette réaction, définie comme la température pour laquelle la constante d'équilibre K_2 vaut 1. Calculer numériquement $\Delta_r G^\circ$ pour $t = 500 \text{ °C}$. Que peut-on en conclure ?

19.

19a. Prévoir sans calcul :

- l'effet sur l'équilibre (2) de la pression totale imposée sur le mélange réactionnel (ne contenant que HF et H_2O)
- l'effet sur l'équilibre d'une augmentation de la pression initiale en HF P_i

On réalise la réaction (2) dans une enceinte dans laquelle on introduit successivement :

- une masse donnée d' UO_2
- HF sous pression (en l'absence de tout autre gaz)

L'enceinte est ensuite fermée et la pression évolue sous l'effet de la réaction, mais la température reste constante.

Soit P_i la pression initiale d'HF et α la fraction d'HF ayant réagi lorsque l'équilibre est atteint.

19b. Exprimer les pressions de HF (P_{HF}), d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) et la pression totale P en fonction de P_i et α .

19c. Exprimer la relation qui donne K_2 en fonction de α et en déduire la relation explicite donnant α en fonction de K_2 et P_i .

19d. Les variations de la fonction $f(x) = 1 + x - \sqrt{(1+x)^2 - 1}$ sont données sur la courbe 1 : quel est l'effet de l'augmentation de la pression initiale en HF P_i sur l'équilibre final ?

L'analyse quantitative confirme-t-elle la prévision qualitative sur l'effet de P_i faite au début de la question ?

20. On se place dans les conditions initiales suivantes : Température : 227 °C, Pression : $P_i = 1$ bar, Volume de l'enceinte : 8,30 m³ (la quantité d'HF initiale est donc de 200 moles). La masse initiale d'UO₂ est de : 8,00 kg (environ 30 moles).

20a. Dans ces conditions, la valeur de la constante K_2 est proche de 12,6 et la valeur correspondante de α à l'équilibre de la réaction 2 est proche de 0,7 : montrer qu'il y a rupture d'équilibre.

La température est maintenue constante et tout échange de matière avec l'extérieur est impossible (réacteur fermé) : donner les caractéristiques suivantes du système délimité par la paroi interne du réacteur en fin de réaction :

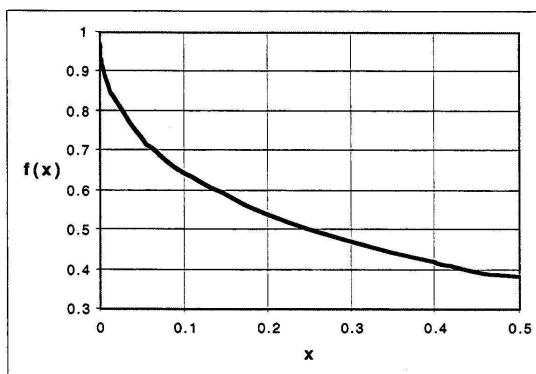
- quantités de matière de tous les constituants
- pressions partielles des constituants gazeux
- pression totale
- variance

20b. On refroidit le mélange réactionnel pour l'amener à température ambiante avant déchargement : cela influe-t-il sur :

- les quantités de matière
- les pressions partielles

20c. Proposer une justification industrielle aux conditions (température, pression, quantités de matière) décrites dans cette question 20.

Courbe 1 : variations de la fonction $f(x) = 1 + x - \sqrt{(1+x)^2 - 1}$:



FIN DE L'ENONCE.
FIN DE L'EPREUVE.