

# E4A PSI 2003

Merci d'adresser vos remarques à [marc.strubel@wanadoo.fr](mailto:marc.strubel@wanadoo.fr)

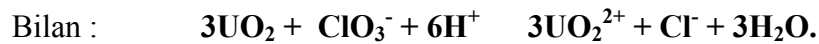
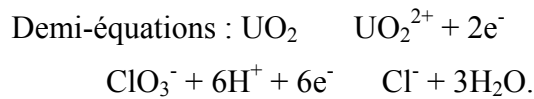
## PREMIERE PARTIE : CHIMIE DE L'URANIUM

### A/ ELEMENT URANIUM.

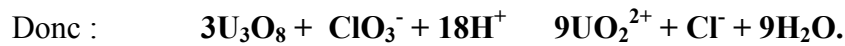
1. Isotopes : même numéro atomique, nombre de masse différents.  
Exemple  $^{12}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$ .  
Les propriétés chimiques ne sont dues qu'au nuage électronique ; deux isotopes ont le même nombre d'électrons et ne peuvent être différenciés chimiquement.  
A est le nombre de masse.
2. Soit x la fraction de  $^{235}\text{U}$ .  
 $M(\text{U}) = x.M(^{235}\text{U}) + (1-x).M(^{238}\text{U})$ .  
On en tire :  $x = 7,3.10^{-3}$  soit **0,73 %**
3.  $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^{231}_{90}\text{Th}$  ;  $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^{234}_{90}\text{Th}$
4. a.  $-dn(t) / dt = \ell.n(t)$  d'où  $n(t) = n_0.\exp(-\ell t)$ .  $T_{1/2} = \ln 2 / \ell$ .  
b. On a  $x_0 = \frac{n_{05}}{n_{05} + n_{08}}$   
et  $x(t_1) = \frac{n_5(t_1)}{n_5(t_1) + n_8(t_1)} = \frac{n_{05}.\exp(-\lambda_5 t_1)}{n_{05}.\exp(-\lambda_5 t_1) + n_{08}.\exp(-\lambda_8 t_1)}$   
On en déduit :  $x_0 = \frac{1}{1 + (\frac{1}{x(t_1)} - 1).\exp(\lambda_5 - \lambda_8)t_1)} = 0,3057$  soit  $x_0 = \mathbf{30,5 \%}$ .

### B/ EXTRACTION DE L'URANIUM DE SON MINERAL.

1.  $n(\text{U}) = +\text{IV}$
2. Les trois atomes d'uranium doivent totaliser un no de XVI = 2\*VI + IV ; il y a donc 2/3 des atomes au degré VI et 1/3 au degré IV.
3. a. **A = U B = U<sup>3+</sup> C = U(OH)<sub>4</sub> D = U<sup>4+</sup> E = UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> F = UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.**  
b.  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$   
A la frontière entre les deux espèces on a :  $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 2,5$ .  
On calcule  $K_s = [\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-] = 10^{-26}$  d'où **pKs = 26**.  
c.  $E^\circ (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) = 1,45 \text{ V}$ .  
L'oxydant étant très fort, l'uranium est oxydé jusqu'au degré +IV d'après le diagramme ; l'acide sulfurique acidifie le milieu , l'espèce stable est donc  $\text{UO}_2^{2+}$ .

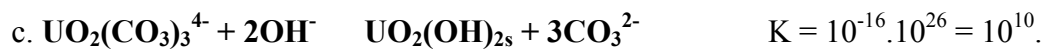


On peut considérer que  $\text{U}_3\text{O}_8 = \text{UO}_2 + \text{U}_2\text{O}_6$



4. a. On lit **pH = 3,5** ( sur C1 ou C2 )

b. L'uranium VI est sous forme  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

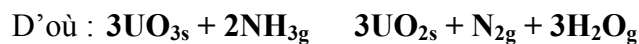
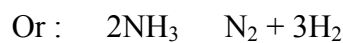
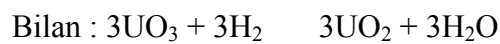
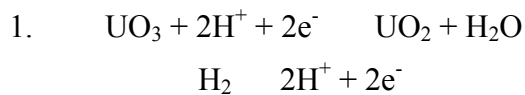


d.  $s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$

On calcule  $s = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} (1 + \beta_4 \cdot [\text{OH}^-]^4) = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Donc **s( Al III ) << s( U VI )**

### C/ PREPARATION DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE.



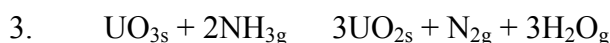
2. a.  $\Delta_r H^\circ = -3.1084,9 - 3.241,8 + 2.46,1 + 3.1223,8 = -216,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; réaction exothermique.

D'après la loi de Van't Hoff une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, ici sens 2 ; on doit donc diminuer T.

b.  $\Delta_r S^\circ = 3.77 + 191,5 + 3.188,7 - 2.192,3 - 3.96,1 = 315,7 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

L'entropie augmente car on produit plus de gaz qu'on en consomme.

$\Delta n_{\text{gaz}} = 4 - 2 = 2$  , on doit donc diminuer P pour favoriser la synthèse.



$$\begin{array}{l}
 t = 0 \quad \quad \quad n_0 \quad \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad 0 \\
 t_{\text{équilibre}} \quad \quad n_0 (1-2x) \quad \quad n_0 x \quad \quad 3n_0 x \quad \quad n_{t \text{ gaz}} = n_0 (1+2x)
 \end{array}$$

$$K_p = \frac{27x^4}{(1-2x)^2(1+2x)^2} \frac{P_T}{P^\circ}; \text{ on calcule } K_p = \exp(-\lambda_r G^\circ/RT) = 3,26 \cdot 10^{16} \gg 1.$$

La réaction est très avancée ; on peut penser que  $x \approx 0,5$ .

On calcule en effet  $x = 0,5 - 1,8 \cdot 10^{-9}$ .

On a alors :  $p(\text{N}_2) = P_T / 4 = 0,25 \text{ bar}$  ;  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,75 \text{ bar}$  ;  $p(\text{NH}_3) \approx 0$ .

C.4.  $K^\circ(700 \text{ K}) = \exp(-\lambda_r G_1^\circ/RT) = 4,33 \cdot 10^5$

$$K^\circ = \left( \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{P^\circ} \right)^2 \left( \frac{P^\circ}{p(\text{HF})} \right)^4 = \frac{p^2(\text{H}_2\text{O})}{(P_T - p(\text{H}_2\text{O}))^4} P_0^2$$

On calcule :  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,96 \text{ bar}$  ;  $p(\text{HF}) = 0,04 \text{ bar}$ .

C.5.  $K^\circ = 2,0 \cdot 10^{-21}$  ; cet équilibre n'étant quasiment pas déplacé, ne modifie pas les conclusions de la question précédente.

C.6. On calcule  $K = 4 \cdot 10^{45}$ , en conséquence le réacteur aurait sûrement été corrodé par toute trace de  $\text{F}_2$ .

C.7. Pour réaliser l'oxydation de  $\text{F}_2$  en  $\text{F}^-$  en solution aqueuse, l'anode doit atteindre un potentiel de 2,87 V d'après les données ( sans compter une éventuelle surtension ) . On aura bien sûr atteint  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  avant cela ; c'est donc l'eau qui sera oxydée.

C.8. Cathode :  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2\text{g}}$  Anode :  $\text{F}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{F}_{2\text{g}} + \text{e}^-$

C.9. a. A l'équilibre  $\mu(\text{HF}_{\text{g}}) = \mu(\text{HF}_{\text{liq}})$   
 $\mu(\text{HF}_{\text{liq}}) = \mu^\circ(\text{HF}_{\text{g}}) + RT \cdot \text{Ln}(p(\text{HF}_{\text{g}})/P^\circ)$

$$\begin{aligned}
 \text{b. } \lambda_r G &= \Delta_{\text{r}} \mu_i = \mu(\text{F}_{2\text{g}}) + \mu(\text{H}_{2\text{g}}) - 2\mu(\text{HF}_{\text{liq}}) \\
 &= \mu^\circ(\text{F}_{2\text{g}}) + RT \cdot \text{Ln}(p(\text{F}_{2\text{g}})/P^\circ) + \mu^\circ(\text{H}_{2\text{g}}) + RT \cdot \text{Ln}(p(\text{H}_{2\text{g}})/P^\circ) - 2\mu^\circ(\text{HF}_{\text{g}}) - 2RT \cdot \text{Ln}(p(\text{HF}_{\text{g}})/P^\circ) \\
 &= \mu^\circ(\text{F}_{2\text{g}}) + \mu^\circ(\text{H}_{2\text{g}}) - 2\mu^\circ(\text{HF}_{\text{g}}) + RT \cdot \text{Ln}(p(\text{F}_{2\text{g}}) p(\text{H}_{2\text{g}})/p^2(\text{HF}_{\text{g}})) \\
 &= -2\lambda_f G^\circ(\text{HF}_{\text{g}}) + RT \cdot \text{Ln}(p(\text{F}_{2\text{g}}) p(\text{H}_{2\text{g}})/p^2(\text{HF}_{\text{g}}))
 \end{aligned}$$

On calcule  $2\lambda_f G^\circ(\text{HF}_{\text{g}}) = -273,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'où  $\lambda_r G = 565,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

On a  $\lambda_r G = -nFe$  avec  $n = 2$  ; on en déduit  $e = -2,93 \text{ V}$

**On doit donc au minimum appliquer une tension de 2,93 V.**

c. Le calcul précédent est purement thermodynamique ; l'aspect cinétique se traduit par des surtensions aux électrodes.

$$\begin{aligned} \text{d. } m(\text{F}_2) &= n(\text{F}_2) \cdot M(\text{F}_2) \\ &= \frac{1}{2} \cdot n(e^-) \cdot M(\text{F}_2) \\ &= \frac{1}{2} \cdot Q \cdot M(\text{F}_2) \cdot \frac{1}{F} \\ &= \frac{1}{2} \cdot I \cdot \lambda t \cdot M(\text{F}_2) \cdot \frac{1}{F} \end{aligned}$$

$$\text{AN : } m(\text{F}_2) = 1,01 \text{ kg.}$$

C.10. La quantité de chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer 0,95 mol de  $\text{UF}_6$  et 0,05 mol de HF, soit :

$$0,95 \lambda_r H^\circ + [ 0,95 C_p(\text{UF}_6) + 0,05 C_p(\text{HF}) ] ( T_f - T_i ) = 0$$

On calcule :  $T_f = 2137 \text{ K.}$

**DEUXIEME PARTIE :  
ENRICHISSEMENT DE L'URANIUM PAR EFFUSION GAZEUSE.**

**A/ ETUDE DU DIFFUSEUR**

A.1.  $dN_{1,2} = N_1(t) \cdot v^* \cdot S \cdot dt / 6V$  ;  $dN_{2,1} = N_2(t) \cdot v^* \cdot S \cdot dt / 6V$

A.2.  $N_1(t+dt) = N_1(t) - dN_{1,2} + dN_{2,1}$ .

D'où  $dN_1/dt = (v^*S/6V) (N_2 - N_1) = (v^*S/6V) (N - 2N_1)$  .

On en déduit, avec la condition initiale  $n_1(0) = N$  :

$$N_1(t) = N/2 ( 1 + \exp(-t/\tau) ) \quad ; \quad N_2(t) = N/2 ( 1 - \exp(-t/\tau) ) \quad \text{avec } \tau = 3V / v^*S.$$

AN :  $\tau = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ s} = 57000 \text{ ans}$

On a donc  $N_1(t) \gg N_2(t)$ .

A.3.  $\Phi = N_1(t) \cdot v^* \cdot S / 6V + N_2(t) \cdot v^* \cdot S / 6V = N(t) \cdot v^* \cdot S / 6V = \frac{n^* S}{6} \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

A.4. a.  $\frac{\tau_8}{\tau_5} = \sqrt{\frac{M_8}{M_5}} = 1,0064$ .

$\tau_5 < \tau_8$  donc  $dN_2/dt$  varie plus vite pour  $^{235}\text{U}$  que pour  $^{238}\text{U}$ .

b.  $\eta_e = \sqrt{\frac{M_8}{M_5}} = 1,0064$ .

c. On a  $\eta_e^p = 4 / 0,71$ , d'où  $p = 272$ .

**B/ LE COMPRESSEUR ET L'ECHANGEUR.**

B.1. a. Le système est le fluide contenu à l'instant t entre les sections  $S_e$  et  $S_s$  se trouvant aux altitudes  $z_e$  et  $z_s$ .

Le travail des forces de pression entre t et t+dt est :

$$\delta W = p_e v_e dm_e - p_s v_s dm_s, \text{ avec } dm_e = dm_s = dm \text{ en régime stationnaire.}$$

Le premier principe s'écrit, entre t et t+dt :

$$\begin{aligned} dU + dE_m &= \delta W + \parallel_u \cdot dt + \parallel_{th} \cdot dt \\ \Leftrightarrow dm (u_s - u_e) + dm/2 (c_s^2 - c_e^2) + dm \cdot g(z_s - z_e) &= p_e v_e dm_e - p_s v_s dm_s + \parallel_u \cdot dt + \parallel_{th} \cdot dt \\ \Leftrightarrow \mathbf{D_m [ (h_s - h_e) + (c_s^2 - c_e^2)/2 + g(z_s - z_e)]} &= \parallel_u + \parallel_{th} \end{aligned}$$

b.  $\mathbf{Cp_m = \gamma R / (\gamma - 1) M = 417 \text{ J.K}^{-1} \text{ kg}^{-1}}$ .

c.  $\mathbf{h_{ms} - h_{me} = Cp_m (T_s - T_e)}$

donc  $\parallel_u + \parallel_{th} = D_m \cdot Cp_m (T_s - T_e)$

( fluide non pesant, de variation d'énergie cinétique négligeable )

B.2.  $\parallel_{th} = 0 \Rightarrow \parallel_u = \mathbf{D_m \cdot Cp_m (T_s - T_e) = 600,5 \text{ kW}}$ .

B.3. On a  $D_m \cdot Cp_m (T_e - T_s) + d_m \cdot C_{eau} (T_2 - T_1) = 0$ .

$$\Rightarrow d_m = - D_m \frac{Cp_m (T_e - T_s)}{C_{eau} (T_2 - T_1)} = \mathbf{14,37 \text{ kg.s}^{-1}}$$

B.4. a.  $P_e T_e^{\gamma/(1-\gamma)} = P_s T_s^{\gamma/(1-\gamma)} \Rightarrow \mathbf{T'_s = 436 \text{ K}}$ .

$$\parallel_{u(1)} = \mathbf{D_m \cdot Cp_m (T'_s - T_e) = 440,4 \text{ kW}}$$

b.  $r_i = \frac{T'_s - T_e}{T_s - T_e} = \mathbf{0,73}$ .

B.5. a.  $\parallel_{u(2)} = D_m \cdot Cp_m (T'_1 - T_e) + D_m \cdot Cp_m (T''_s - T_e)$   
 $= D_m \cdot Cp_m (\tau_1^{1-1/\gamma} - 1) T_e + D_m \cdot Cp_m (\tau_2^{1-1/\gamma} - 1) T_e$   
 soit  $\parallel_{u(2)} = \mathbf{D_m \cdot Cp_m (\tau_1^{1-1/\gamma} + \tau_2^{1-1/\gamma} - 2) T_e}$ .

b.  $\tau_1 \tau_2 = P_s / P_e = \text{cte}$ .

D'après la propriété donnée en fin d'énoncé,  $\parallel_{u(2)}$  sera minimale pour  $\tau_1 = \tau_2 = \sqrt{\frac{P_s}{P_e}}$ .

On a alors  $[\parallel_{u(2)}]_{\min} = \mathbf{2 \cdot D_m \cdot Cp_m T_e \left( \left( \frac{P_s}{P_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{2\gamma}} - 1 \right) = 430,4 \text{ kW}}$ .

Le gain est faible.

c.  $\|u_{th(2)}\| = D_m \cdot C_{p_m} (T_e - T'_{1}) = - [\|u_{(2)}\|]_{\min} / 2.$

d.  $\|u_{(N)}\| = D_m \cdot C_{p_m} \cdot T_e \left( \sum_{i=1}^N \tau_i^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - N \right)$  avec  $\prod_{i=1}^N \tau_i = \frac{P_s}{P_e} = \text{cte}$

D'après la propriété donnée en fin d'énoncé,  $\|u_{(N)}\|$  sera minimale pour :

$$\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N = \left( \frac{P_s}{P_e} \right)^{\frac{1}{N}}.$$

D'où  $[\|u_{(N)}\|]_{\min} = N \cdot D_m \cdot C_{p_m} \cdot T_e \left( \left( \frac{P_s}{P_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{N\gamma}} - 1 \right).$

Lorsque  $N \rightarrow \infty$ ,  $[\|u_{(N)}\|]_{\min} \rightarrow D_m \cdot C_{p_m} \cdot T_e \cdot \frac{\gamma-1}{\gamma} \text{Ln} \left( \frac{P_s}{P_e} \right) = 422,0 \text{ kW}.$

e. On doit trouver un compromis entre le coût de l'installation et le rendement.

### C/ LE MOTEUR ASYNCHRONE.

C.1.  $\Phi = \iint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \vec{B} \cdot \vec{n} \cdot S = BS \cos(\omega_s - \omega)t$   
 $e = -d\Phi/dt = \Phi_0 \Omega \sin(\Omega t)$

C.2.  $Ri(t) + Ldi(t)/dt - e(t) = 0$

En notation complexe :  $j\Omega \underline{i}(t) + R/L \underline{i}(t) = \Phi_0 \Omega \cdot \exp(j(\Omega t - \pi/2))$

Soit  $i(t) = I_m \cdot \cos(\Omega t - \Psi)$  ;  $\underline{i}(t) = I_m \cdot \exp(j(\Omega t - \Psi))$

On calcule  $\underline{i}(t) = \frac{\Phi_0 \cdot \Omega \cdot \exp(j(\Omega t - \pi/2))}{R + jL\Omega}$  d'où  $I_m = |\underline{i}(t)| = \frac{\Phi_0 \Omega}{\sqrt{R^2 + L^2 \Omega^2}}$  ;  $\Psi = \frac{\pi}{2} + \text{Arg}(R + jL\Omega)$

Soit  $\sin(\Psi) = R / (R + jL\Omega)$ .

C.3.  $\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B} = \vec{S} i(t) \wedge \vec{B}$

$\vec{\Gamma} = S \cdot B \cdot I_m \cdot \cos(\Omega t - \psi) \cdot \sin(\Omega t) \vec{u}_z.$

On en déduit  $\langle \Gamma \rangle = S \cdot B \cdot I_m \cdot \langle \cos(\Omega t - \Psi) \sin(\Omega t) \rangle = S \cdot B \cdot I_m \cdot \sin(\Psi) / 2$

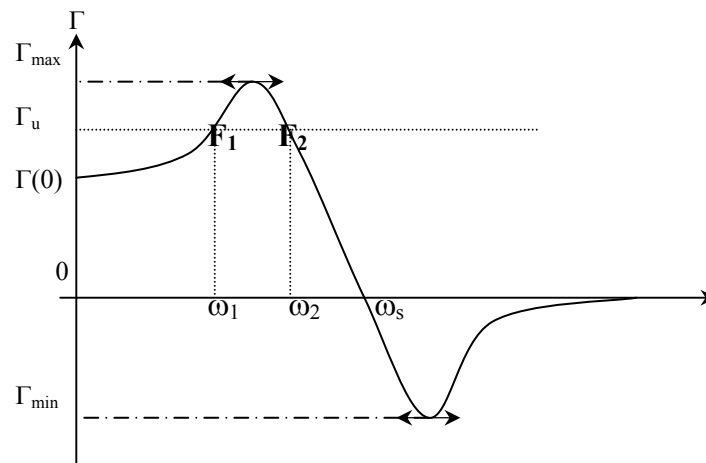
soit  $\langle \Gamma_{\Delta} \rangle = \frac{\Phi_0^2 \Omega}{2} \frac{R}{R^2 + L^2 \Omega^2}$

C.4. a. On a  $\Omega = \omega_s - \omega$ .

$$\frac{d\langle \Gamma_{\Delta} \rangle}{d\omega} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \omega_{\max} = \omega_s - R/L \\ \omega_{\min} = \omega_s + R/L \end{cases}$$

$$\langle \Gamma_{\Delta} \rangle(0) = \frac{\Phi_0^2 \omega_s}{2} \frac{R}{R^2 + L^2 \omega_s^2} ; \langle \Gamma_{\Delta} \rangle(\omega_{\min}) = -\frac{\Phi_0^2}{4L} ; \langle \Gamma_{\Delta} \rangle(\omega_{\max}) = \frac{\Phi_0^2}{4L} ; \langle \Gamma_{\Delta} \rangle \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} 0$$

Le couple est moteur ( $\langle \Gamma_{\Delta} \rangle > 0$ ) pour  $\omega_{\max} < \omega < \omega_s$ .



b.  $\langle \Gamma_{\Delta} \rangle(0)$  est maximal pour  $R = L\omega_s$ .

$$[\Gamma(0)]_{\max} = \Gamma_{\max}$$

Le moteur pourra alors démarrer en charge, à condition que  $\Gamma_{\max} > |\Gamma_{\text{charge}}|$ .

C.5. Les points de fonctionnement en régime permanent correspondent à :  
 $d\omega/dt = 0$  soit  $\langle \Gamma_{\Delta} \rangle - \Gamma_u = 0$ .

Il y a deux points de fonctionnement :

- le point  $F_1$  est instable, car si  $\omega$  diminue,  $\langle \Gamma_{\Delta} \rangle$  diminue ; le moteur ralentit puis s'arrête.
- Le point  $F_2$  est stable, car si  $\omega$  diminue,  $\langle \Gamma_{\Delta} \rangle$  augmente ; le moteur accélère.

Si  $\Gamma_u < \Gamma(0)$ , il n'existe qu'un point de fonctionnement,  $F_2$ , stable.

C.6. 
$$\eta = \frac{\Gamma_{\Delta}\omega}{P_{\dot{e}m}} = \frac{\Gamma_{\Delta}\omega}{\Gamma_{\Delta}\omega + RI_m^2/2} = \frac{\omega}{\omega_s} \text{ (après calcul... )}$$

AN :  $\omega = \omega_2 = 988,2 \text{ tr.min}^{-1}$  ;  $\omega_s = 1000 \text{ tr.min}^{-1} \Rightarrow \eta = 0,988$  excellent.

### CONCLUSIONS :

Problème de chimie :

- problème intéressant et varié, mais trop long ( 3 heures ) ;
- certaines questions pas assez précises : B3c, B4d, C1, C9d ( rendement faradique à définir ).
- Problème conforme au programme.
- La question C9 me semble difficile : cette partie ne sera sûrement pas traitée très souvent...

Problème de physique :

- problème trop long ( 3 heures ) ;
- varié, mais les deux premières parties ne font appel qu'au programme de sup, et la troisième, très classique, ne constitue qu'une très petite partie du cours de seconde année.

- Pas de questions relatives aux TP.