

Lycée Baimbridge, MP 2025-2026

8 novembre 2025

Physique Chimie

DS 4

Type Mines/Centrale

Durée : 4 heures

*Calculatrice **interdite***

Le sujet est constitué de trois parties totalement indépendantes. Il n'est pas nécessaire de les aborder dans l'ordre.

Les réponses doivent systématiquement être justifiées (sauf mention explicite du contraire). La clarté de la rédaction et la justesse du raisonnement mené seront valorisées, même si la tentative de réponse n'est pas aboutie ou si la réponse obtenue à la fin de la question est incorrecte.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur de sujet, merci de l'indiquer clairement sur votre copie, et de poursuivre votre composition en expliquant les initiatives que vous êtes amené.e à prendre.

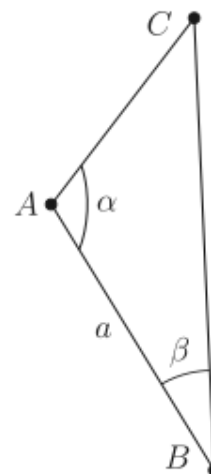
Comme au concours, le sujet est long. Il n'est pas nécessaire de tout faire pour avoir une bonne note.

1 Lasers et distances (Mines)

1.1 Un peu d'astrométrie

1.1.1 Triangulation

La triangulation est une méthode optique de la mesure de la distance entre les points A et C d'un triangle ABC quelconque basée sur la détermination de deux angles de ce triangle et la connaissance de la longueur AB . C'est en utilisant cette méthode de proche en proche en mesurant des centaines de triangles entre Dunkerque et Barcelone de 1792 à 1799 que les astronomes Delambre et Méchain furent chargés de mesurer la longueur du méridien terrestre. Le mètre fut alors défini comme la 40 millionième partie de cette distance.



□ 1 – On considère le triangle de la figure ci-contre. Montrer que la mesure des angles α et β et de la distance $AB = a$ permet la détermination de AC . On donnera l'expression de AC en fonction de a, α et β comptés positivement.

1.1.2 Le génial Aristarque

Au II^e siècle av. J.C., l'astronome grec Aristarque de Samos imagina une façon de comparer la distance de la terre à la lune TL et la distance de la terre au soleil TS . Lors d'une éclipse de lune, il se convainc que la lune possède un diamètre environ trois fois plus petit que celui la terre. Plus tard, il mesure l'angle $\theta_{1/2}$ correspondant au moment où la lune est placée de telle sorte qu'elle apparaît à demi-pleine vue depuis la terre (premier ou dernier quartier). Les divers angles sont représentés sur la figure 1.

□ 2 – Que vaut l'angle $\lambda_{1/2}$ correspondant à $\theta_{1/2}$? On justifiera sa réponse.

Après de nombreuses mesures, délicates pour l'époque, Aristarque indique que l'angle $\theta_{1/2}$ est compris entre 87° et l'angle droit et il utilise la valeur $\theta_{1/2} = 87^\circ$ pour ses calculs.

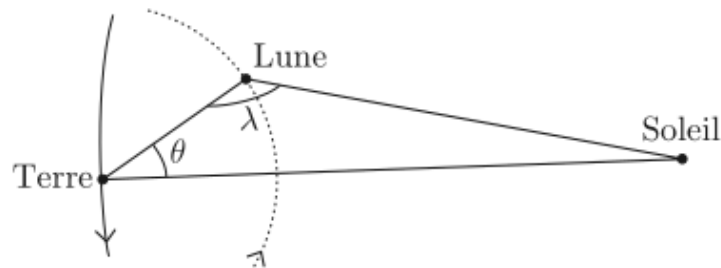


Figure 1: Terre, lune et soleil.

□ **3** – Déterminer la valeur numérique du rapport $\frac{TS}{TL}$ qu'il en déduit (on pourra écrire $\theta_{1/2} = \pi/2 - \epsilon$ pour mener à bien les calculs). Que pensez-vous de cette valeur ? La valeur réelle est-elle 10 fois ou 100 fois plus importante ? Donner une ou plusieurs raisons de cet écart.

□ **4** – Lors d'une éclipse de soleil, on peut observer que, depuis la terre, la lune et le soleil possèdent le même diamètre apparent. Évaluer la valeur minimale du rapport entre le rayon du soleil et celui de la terre qu'a obtenu Aristarque. Interprétez sa conclusion stupéfiante pour l'époque : "Pourquoi faire tourner la torche autour de la mouche ?" En réalité, le diamètre du soleil est-il approximativement 100 fois ou 1000 fois plus grand que celui de la terre ?

1.1.3 Détermination des distances soleil - planètes

La période sidérale d'une planète, considérée comme ponctuelle, est le temps mis par celle-ci pour faire un tour complet autour du soleil dans un référentiel héliocentrique. La période sidérale t_t de la terre est de 365 jours. Toutefois la période sidérale t_p d'une planète n'est pas directement mesurable sur la terre car elle est aussi en mouvement. En revanche, il est aisé de mesurer, depuis la terre, la période synodique τ_p d'une planète définie comme la période de réapparition d'une conjonction, c'est-à-dire un alignement entre le soleil, la terre et cette planète. On supposera que le mouvement des planètes autour du soleil est circulaire uniforme et que tous ces cercles sont dans le même plan.

□ **5** – Dans le cas d'une planète supérieure, c'est-à-dire plus éloignée du soleil que la terre, exprimer la période sidérale t_p de la planète en fonction de sa période synodique τ_p et de la période de la terre t_t . On pourra s'aider d'un dessin en remarquant qu'entre deux conjonctions, la terre a fait autour du soleil, plus qu'un tour alors que la planète s'est déplacée d'un angle inférieur à 360° .

□ **6** – En observant la planète mars depuis la terre, Copernic trouve pour cette planète une période synodique $\tau_m = 780$ jours. Estimer avec un chiffre significatif la période sidérale t_m de la planète mars.

□ **7** – En notant r_p le rayon de l'orbite de la planète autour du soleil, énoncer puis retrouver rapidement par le calcul, la troisième loi de Kepler reliant r_p, t_p , la masse du

soleil M_s et la constante de gravitation G . On précisera les hypothèses envisagées pour ce calcul. En prenant comme unité de temps la période sidérale t_t de la terre et comme unité de distance la distance terre-soleil (l'unité astronomique notée UA), donner la relation simple existant entre r_p et t_p et calculer la distance de la planète mars au soleil. On donne $4^{1/3} \approx 1.6$

1.2 Utilisation d'un proximètre laser

1.2.1 Mesure de petites distances

Le schéma de principe d'un proximètre à laser est représenté sur la figure 3. La lentille L est convergente de distance focale f et d'axe optique Δ . Les cellules photoréceptrices de largeur d sont situées dans le plan focal image de la lentille. Le segment O_1O de longueur h est appelé base du système. L'angle θ entre la base et l'axe optique Δ est fixe, pour simplifier les calculs on prendra ici $\theta = 45^\circ$. On note ϕ l'angle entre la base et la droite O_1P . Le point O_2 correspond à l'intersection entre l'axe optique de la lentille Δ et la surface de la barrette photoréceptrice. La diffusion en P est supposée isotrope.

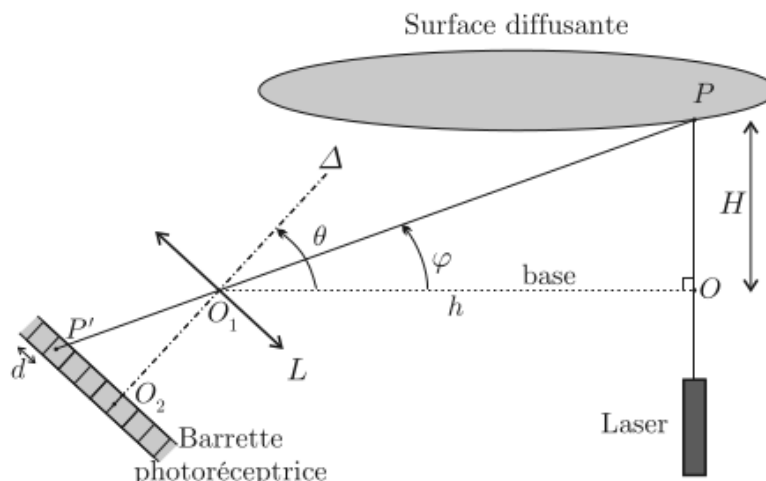


Figure 2: Schéma de principe du proximètre laser.

□ 8 – Quelles sont les hypothèses pour que d'une part la lentille travaille dans les conditions de Gauss et d'autre part que l'image P' de P soit localisée sur la barrette photoréceptrice ?

□ 9 – Déterminer l'expression de H en fonction de h, f et $y = O_2P'$. Calculer sa valeur numérique si $h = 1.00$ m, $f = 2.50$ cm et $y = 1.00$ mm.

□ 10 – La largeur d d'une cellule de la barrette photoréceptrice induit une résolution angulaire $\delta\varphi$ qui entraîne une imprécision δH sur la mesure de H . Dans le cas $y \approx 0$, estimer $\delta\varphi$ en fonction de f et d puis δH en fonction de d, f, H et h . En déduire qu'à d et f fixés, lorsque h varie, l'erreur relative minimale est obtenue si $h = H$; calculer sa valeur numérique dans ce cas pour $f = 2.50$ cm et $d = 10.0$ μm .

1.2.2 Mesure de grandes distances

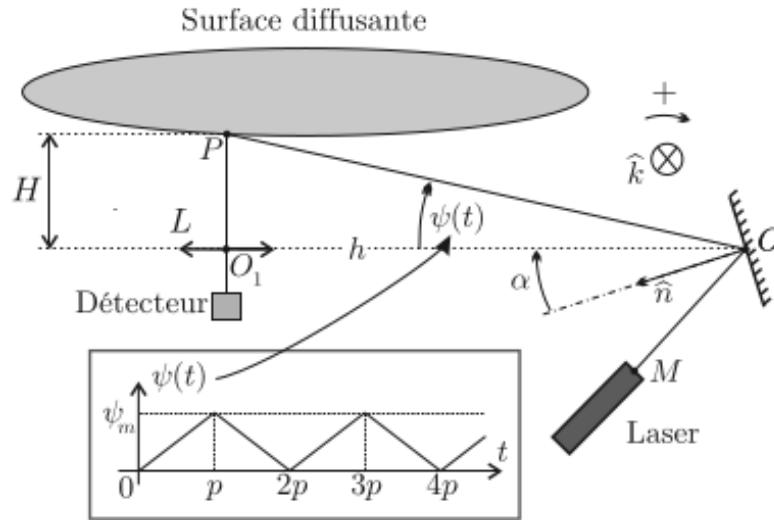


Figure 3: Mesure de distance à miroir pivotant.

Pour déterminer de plus grandes distances, on utilise un dispositif différent : le laser éclaire la surface en se réfléchissant sur un miroir plan que l'on fait osciller autour d'un axe dirigé selon le vecteur $\hat{k}$ et passant par O. L'ensemble est représenté sur la figure ci-dessus, on prendra $(\widehat{MOO_1}) = 45^\circ$. Le détecteur est une cellule photoréceptrice située dans le plan focal de la lentille L de distance focale f . Cette cellule est de très petite dimension devant f . On note finalement $H = O_1P$ la distance à mesurer. On fera l'hypothèse que $H \gg f$ et que la distance $OO_1 = h$ est connue. Les oscillations du miroir permettent à l'angle ψ , dit de balayage, de varier comme une fonction affine par morceaux de période $2p$ représentée sur la figure 4. Le détecteur est désactivé pendant les intervalles de temps $[(2m + 1)p, (2m + 2)p]$ pour tout entier $m \in \mathbb{N}$. La diffusion est toujours isotrope et identique en chaque point P de la surface. Le temps de vol des photons est négligeable devant la période $2p$.

- 11 – Déterminer la relation entre ψ et l'angle α de la normale au miroir avec la base.
- 12 – Montrer que la mesure de H se ramène à une mesure de temps.
- 13 – Représenter l'allure de la variation de l'intensité lumineuse reçue par le photodétecteur en fonction du temps sur une période.
- 14 – Cette intensité est en fait récupérée sous la forme d'un signal électrique. Expliquer pourquoi l'opération qui consiste à dériver ce signal par rapport au temps permet d'améliorer la précision de la mesure de H . Proposer un montage électronique utilisant une résistance R et un condensateur de capacité C qui permet effectivement d'effectuer cette dérivée dans une gamme de fréquences donnée. On justifiera ce montage par le calcul.

2 DK6 : un exemple de revalorisation (Centrale)

Les données numériques sont regroupées à la fin de cet exercice.

La centrale électrique DK6, sur le site du port industriel de Dunkerque (Hauts-de-France), produit de l'énergie électrique à partir de gaz naturel. De par sa conception et sa situation géographique, la centrale DK6 a la particularité de pouvoir revaloriser les fumées issues de la production d'acier, émises par l'usine sidérurgique voisine Arcelor-Mittal. Le processus de revalorisation s'effectue en plusieurs étapes selon un cycle combiné de récupération de la *chaleur fatale* décrit sur la figure suivante.

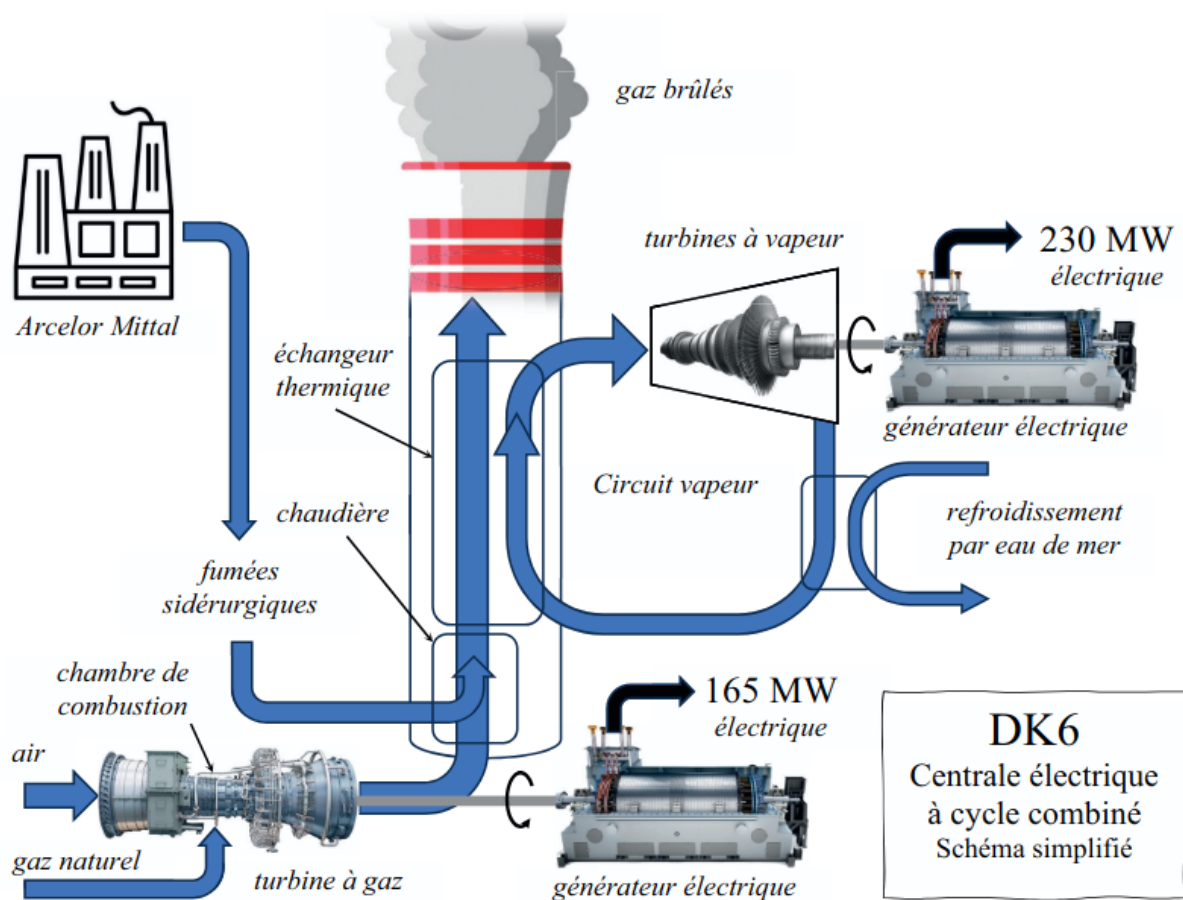


Figure 4: Description d'une tranche de production.

On réalise la combustion de gaz naturel avec de l'air sous pression dans une turbine à gaz reliée mécaniquement à un premier générateur électrique de 165 MW. Les gaz en sortie de la turbine à gaz servent à leur tour de comburant pour brûler les fumées sidérurgiques dans une chaudière. Les gaz brûlés passent enfin dans un échangeur thermique pour produire la vapeur d'eau qui alimente des turbines à vapeur reliées à un second générateur électrique de 230 MW. La centrale DK6 dispose de deux tranches de production identiques pour une puissance électrique totale de 790 MW.

2.1 La chambre de combustion de la turbine à gaz

La chambre de combustion de la turbine à gaz est alimentée par un gazoduc qui fournit du gaz naturel avec un débit massique constant $D_{m,gn} = 10 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, sous une pression de 12 bar et une température $T_0 = 298 \text{ K}$. On assimile dans la suite le gaz naturel à du méthane pur (CH_4). Le dioxygène nécessaire à la combustion est apporté par de l'air atmosphérique, comprimé sous une pression de 12 bar à la température de 298 K par un compresseur solidaire de l'axe de la turbine, avec un débit massique réglable noté $D_{m,air}$.

Le réacteur, parfaitement calorifugé, permet ainsi la combustion en continu et en régime stationnaire du méthane par le dioxygène de l'air à la pression constante de 12 bar. Les gaz issus de cette combustion sortent du réacteur à température élevée pour pouvoir faire tourner une turbine, dont le principe de fonctionnement sera étudié dans la partie suivante. Les aubes de la turbine sont recouvertes d'une fine couche de traitement en céramique qui les protège jusqu'à des températures de l'ordre de 1600°C .

□ **15** – Ecrire l'équation bilan de la combustion du méthane par le dioxygène, sachant que la réaction ne produit que de l'eau et du dioxyde de carbone sous forme gazeuse. On prendra un coefficient stoechiométrique unitaire pour le méthane.

□ **16** – Montrer que cette réaction est quantitative à 298 K.

□ **17** – Calculer le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du méthane, noté q_{gn} , défini comme l'énergie thermique par unité de masse de méthane libérée par la combustion du méthane sous pression constante à 298 K.

□ **18** – Déterminer le débit massique d'air D_{m0} permettant de réaliser la réaction dans des conditions stoechiométriques, puis la puissance thermique $\mathcal{P}_{th0}$ libérée par la réaction dans ces conditions.

□ **19** – Effectuer un bilan détaillé d'enthalpie et exprimer, en fonction de q_{gn} et des données, la température des gaz en sortie de la chambre de combustion pour un débit massique d'air D_{m0} . Commenter la valeur obtenue.

Lorsque la température de la chambre de combustion dépasse 1300°C , les constituants de l'air commencent à réagir entre eux pour produire des oxydes d'azote. Ces oxydes d'azote, essentiellement NO et NO_2 , couramment appelés NO_x , sont à l'origine de graves problèmes pour l'environnement et la santé.

□ **20** – On souhaite éviter la production et le rejet de NO_x dans l'atmosphère. Justifier qualitativement que l'on peut diminuer la température de sortie en modifiant le débit d'air en entrée. Expliquer pourquoi, en pratique, le débit massique $D_{m,air}$ est choisi supérieur à D_{m0} .

□ **21** – Exprimer le débit molaire de chaque espèce en sortie en fonction de $D_{m,air}$, D_{m0} et des masses molaires dans le cas $D_{m,air} > D_{m0}$. On présentera les résultats dans un tableau. Les débits molaires des différentes espèces seront notés F_{CH_4} , F_{O_2} ...

□ **22** – Exprimer, puis calculer, le débit massique d'air D_{m1} permettant à la turbine à gaz de fonctionner à sa température maximale tout en évitant la production de NOx.

Étant donné l'échauffement important des gaz dans la chambre de combustion, il faut tenir compte dans le calcul précédent de la dépendance avec la température de la capacité thermique molaire à pression constante des différents gaz (cf figure suivante). La capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz réel peut ainsi s'exprimer de manière empirique en fonction de la température par la relation de Shomate :

$$C_{pm}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2}, \quad (1)$$

où les coefficients A, B, C, D, E sont obtenus expérimentalement pour chaque gaz. La variation d'enthalpie de n moles de gaz entre les températures T_1 et T_2 s'exprime alors sous forme intégrale par la relation :

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{pm}(T)dT. \quad (2)$$

Les capacités thermiques molaires à pression constante des différentes espèces seront notées $C_{pm,CH_4}(T), C_{pm,O_2}(T)...$

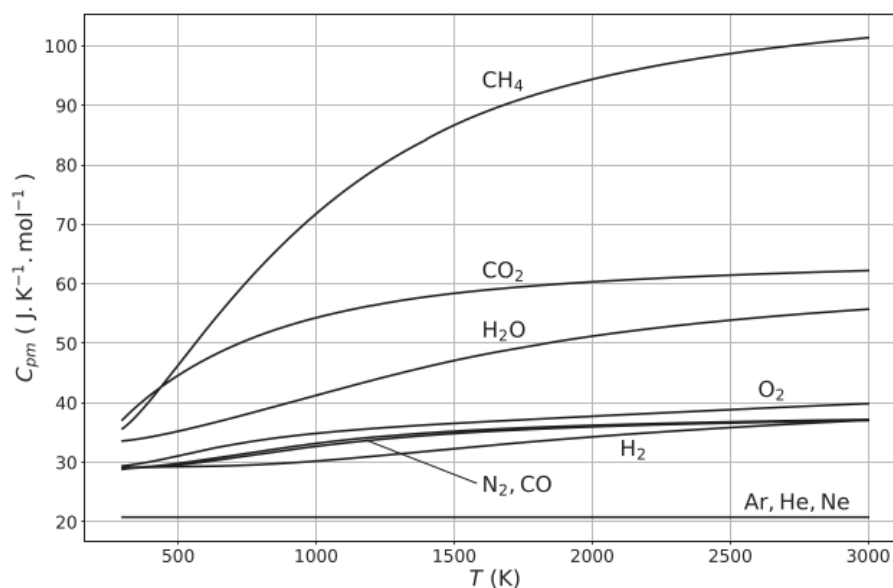


Figure 5: Capacités thermiques molaires de différents gaz en fonction de la température

□ **23** – Reprendre la question précédente pour établir, dans le cas où $D_{m,air} > D_{m0}$, la nouvelle relation donnant le débit massique d'air $D_{m,air}$ en fonction de la température de sortie des gaz T_s en tenant compte de l'influence de la température sur les capacités thermiques molaires à pression constante, sous forme intégrale que l'on ne cherchera pas à calculer.

Pour le débit $D_{m,gn} = 10.0 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ et la température $T_0 = 298 \text{ K}$, le calcul numérique de la température de sortie T_s des gaz brûlés en fonction du débit d'air $D_{m,air}$ est effectué par un programme en Python, dont un extrait est présenté ci-après.

```

1  '''Extrait 1'''
2  # Coefficients A, B, C, D, E de la relation de Shomate des différents gaz
3  N2 = [28.98641, 1.853978e-3, -9.647459e-6, 16.63537e-9, 0.000117e6]
4  H2O = [-203.6060, 1523.290e-3, -3196.413e-6, 2474.455e-9, 3.855326e6]
5
6  '''Extrait 2'''
7  def Cpm(T, gaz):
8      A, B, C, D, E = gaz
9      return A + B*T + C*T**2 + D*T**3 + E/T**2
10
11  '''Extrait 3'''
12  def int_Cpm(gaz, T1, T2):
13      [A COMPLETER]
14
15  '''Extrait 4'''
16  plt.plot(Dm, T, 'k-', lw=2) # Tracé du graphe de Ts en fonction de Dm,air
17  plt.show()

```

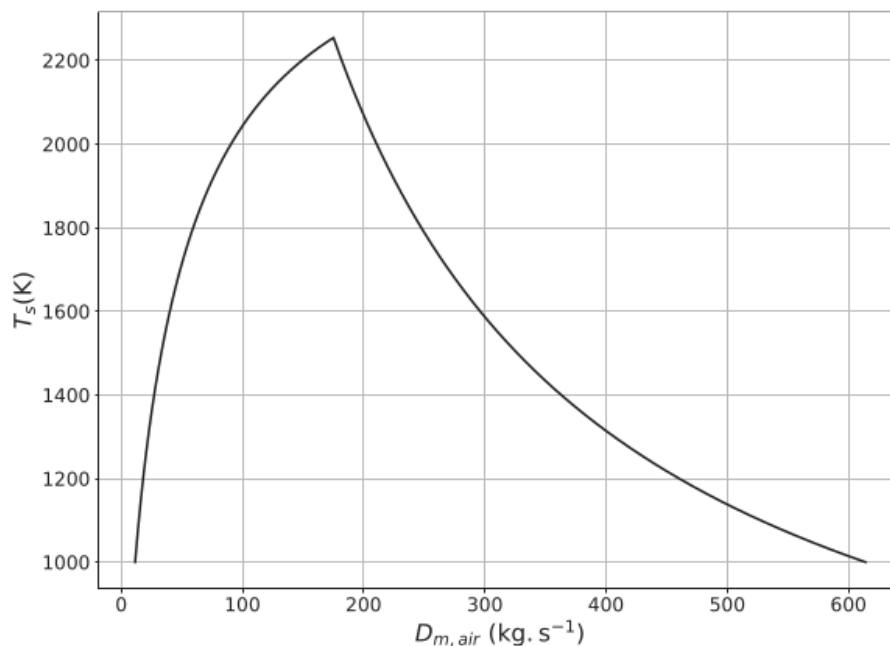


Figure 6: Température de sortie T_s en fonction du débit massique d'air $D_{m,air}$ à l'entrée

□ **24** – Préciser l'unité des coefficients A, B, C, D et E . Proposer un code Python permettant d'implémenter la fonction `int_Cpm(gaz, T1, T2)` qui prend pour arguments la liste `gaz` des coefficients de la relation de Shomate du gaz étudié et les températures $T1$ et $T2$, puis qui renvoie une valeur numérique approchée de l'intégrale $\int_{T_1}^{T_2} C_{pm}(T) dT$ obtenue par la méthode des rectangles utilisant $N = 1000$ points de calcul.

Le programme permet de tracer le graphe de la température de sortie des gaz en fonction du débit d'air d'entrée en tenant compte de la dépendance avec la température des capacités thermiques molaires à pression constante des différents gaz.

□ **25** – Décrire précisément le graphe obtenu en mettant en évidence des valeurs particulières pertinentes dont on commentera le sens physique. Déterminer la valeur réelle du débit massique d'air permettant de faire fonctionner la turbine à gaz à sa température

maximale sans production de NOx et comparer cette valeur au débit massique D_{m1} trouvé précédemment. Ce résultat était-il prévisible ? Déterminer alors le débit massique de gaz en sortie de la turbine.

□ 26 – Estimer le rendement thermodynamique de la centrale électrique DK6.

2.2 La turbine à vapeur

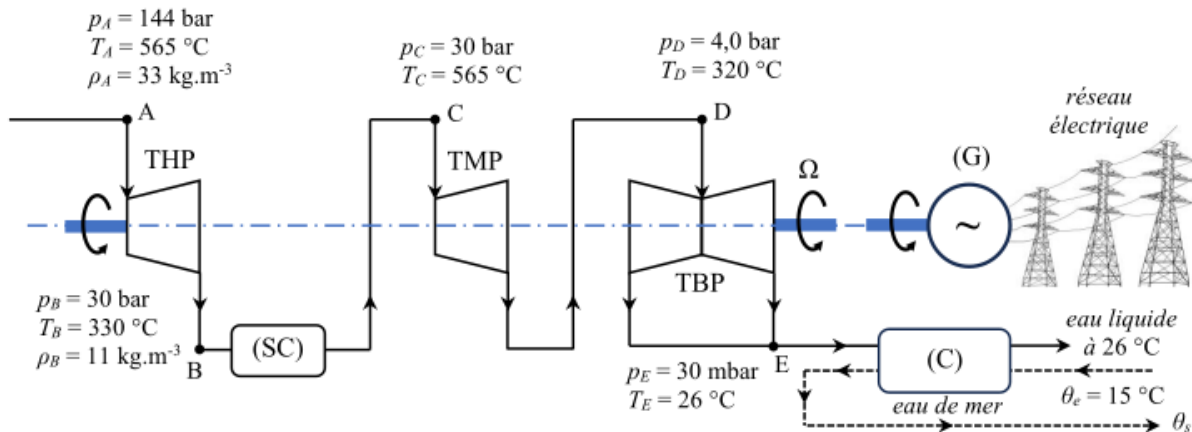


Figure 7: Circuit de vapeur dans les turbines.

La turbine à vapeur est un élément essentiel du fonctionnement d'une centrale électrique thermique ou nucléaire, convertissant l'énergie de la vapeur sous pression en énergie mécanique. De la vapeur d'eau arrive dans la turbine sous haute pression et haute température et se détend à travers différents étages comportant une succession d'aubes fixes et d'aubes mobiles, provoquant la rotation de l'axe de la turbine à la vitesse angulaire $\Omega = 3000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, et entraînant par ailleurs le générateur électrique (G).

On cherche dans cette partie à évaluer précisément la puissance mécanique transmise par le fluide à l'arbre de la turbine et à comprendre le rôle des différents étages de détente.

La centrale électrique DK6 utilise un circuit de vapeur sèche traversant successivement une turbine haute pression (THP), un surchauffeur (SC), une turbine moyenne pression (TMP) et une turbine basse pression (TBP). Les turbines sont supposées parfaitement calorifugées et alignées sur le même axe de rotation. Pour éviter tout phénomène de corrosion, il ne doit jamais exister de liquide dans les turbines. En sortie de la turbine basse pression, le fluide, alors sous forme de vapeur juste saturante, traverse de façon isobare un condenseur (C) à circulation d'eau de mer. Le schéma de la figure ci-dessus présente quelques caractéristiques de la vapeur aux différents points notés A, B, C, D et E du circuit. Le débit massique de vapeur dans le circuit doit être contrôlé et vaut $D_m = 500 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le sujet est accompagné d'un **document réponse** contenant le graphe de l'enthalpie massique de l'eau en fonction de son entropie massique, appelé diagramme de Mollier, sur lequel figurent également les courbes isobares, isothermes, isotitres et la courbe de saturation du mélange liquide-vapeur.

La centrale est étudiée en régime stationnaire.

2.2.1 Étude globale de la turbine

□ **27** – Placer les points A, B, C, D et E - dont la pression et la température sont données sur la figure - sur le diagramme de Mollier du document réponse et représenter l'évolution de la vapeur dans le circuit depuis l'entrée de la turbine haute pression jusqu'à la sortie de la turbine basse pression.

La vapeur entre dans un premier temps dans la turbine haute pression.

□ **28** – Montrer en utilisant le diagramme de Mollier que la détente à travers la turbine haute pression peut être considérée comme isentropique. Déterminer la température que l'on obtiendrait en sortie de la turbine haute pression si la vapeur était un gaz parfait. Discuter la validité de l'hypothèse du gaz parfait dans ces conditions. On donne $5^{-0.3/1.3} \approx 0.69$.

□ **29** – Évaluer la puissance mécanique transmise à l'axe de rotation par la vapeur d'eau dans la turbine haute pression.

□ **30** – Calculer la puissance mécanique maximale transmise à l'axe de rotation si l'on utilisait une unique turbine réalisant une détente isentropique ?

Afin d'augmenter la puissance transmise à l'axe, on utilise à la fois un surchauffeur, qui permet de réchauffer la vapeur, et plusieurs turbines.

□ **31** – Déterminer la puissance thermique fournie par le surchauffeur, puis calculer la puissance mécanique totale transmise à l'axe de rotation en considérant l'ensemble du circuit de vapeur, constitué des trois turbines ainsi que du surchauffeur. Commenter la valeur numérique obtenue.

Dans la turbine moyenne pression (et à plus forte raison dans la turbine basse pression), la pression plus faible de la vapeur impose d'avoir des aubes plus grandes, ce qui augmente la surface de contact avec le fluide.

□ **32** – Exprimer littéralement la puissance mécanique transmise à l'arbre de la turbine moyenne pression si l'évolution de la vapeur était adiabatique et réversible avec la même pression de sortie $p_D = 4$ bar ? Application numérique : en déduire la puissance des pertes introduites par les frottements sur les aubes, que l'on appelle pertes adiabatiques.

Le condenseur en sortie de la turbine basse pression utilise une circulation d'eau de mer avec un débit volumique constant $Q = 33 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. L'eau de mer est prélevée à une température moyenne $\theta_e = 15^\circ\text{C}$, puis rejetée en milieu naturel.

La réglementation impose de rejeter l'eau de mer avec une température maximale de 30°C pour ne pas perturber les écosystèmes marins. On suppose que toute la vapeur sortant de la turbine se liquéfie de manière isobare dans l'échangeur thermique parfaitement calorifugé.

□ **33** — Établir la relation donnant la température θ_s de l'eau de mer rejetée par le condenseur en fonction des données utiles. Calculer θ_s puis commenter la valeur numérique obtenue.

Données

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'air atmosphérique est constitué à $\frac{4}{5}$ de diazote et à $\frac{1}{5}$ de dioxygène en proportions molaires.

Enthalpie standard de formation et entropie molaire standard à 298 K :

Espèce	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-74,9	-393,5		-241,8
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	186,2	213,8	205,0	188,7

Capacités thermiques molaires à pression constante à 298 K :

Espèce	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$
$C_{pm} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	35,7	37,1	29,1	29,4	29,1	33,6	28,8

Masse molaire de l'eau : $M = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rapport des capacités thermiques de la vapeur d'eau : $\gamma = 1,30$

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_{eau} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Capacité thermique massique à pression constante de la vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait : $c_p = 2,00 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 26°C : $l_{vap} = 2,30 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

3 Industrie de l'extraction de l'uranium (Mines)

Il s'agit d'un extrait de l'épreuve de chimie des Mines (environ deux tiers d'une épreuve de chimie de 1h30). Les données utiles sont rassemblées en fin d'énoncé.

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.

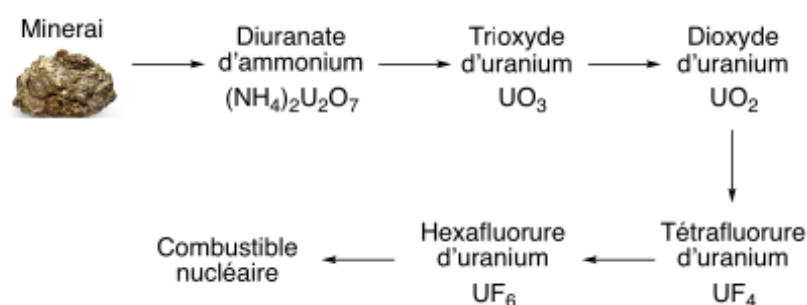


Figure 8: Production du combustible nucléaire d'uranium.

3.1 Etude du dioxyde d'uranium

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

□ **34** – A l'aide des abondances des isotopes de l'uranium (Annexe 2), évaluer la masse molaire de l'uranium naturel.

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.

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

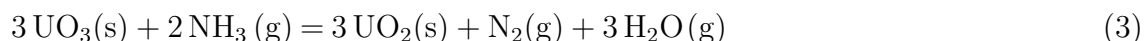
- **35** – Représenter la maille cristalline correspondante.
- **36** – Déterminer numériquement le paramètre de maille a .
- **37** – Indiquer le nombre de chacun des ions par maille, déterminer la coordinence entre ions de charge opposée pour les ions U^{4+} d'une part et O^{2-} d'autre part. Calculer la compacité.
- **38** – Exprimer de manière littérale puis numérique la masse volumique de l'uraninite.

3.2 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.

3.2.1 Réduction du trioxyde d'uranium par l'ammoniac

Le trioxyde d'uranium est réduit en dioxyde d'uranium par l'ammoniac selon la réaction suivante, notée Réaction 1 :



- **39** – 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° de la réaction avec la température, indiquer si la formation de UO_2 est favorisée à haute ou basse température.
- **40** – Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ à 298 K.
- **41** – 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 $\Delta_r G_1^\circ(T)$
- **42** – Calculer la constante d'équilibre K° à 900 K. Conclure.

3.2.2 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, 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

²F. 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).

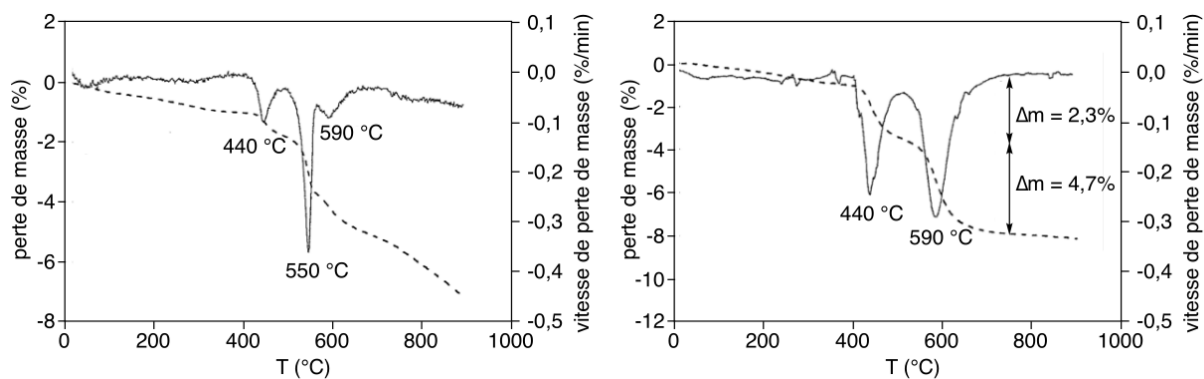
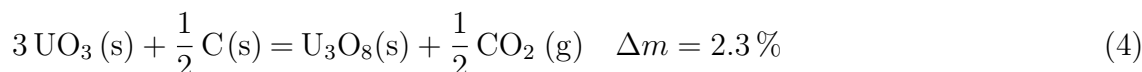


Figure 9: Courbes de perte de masse (pointillés) et vitesse de perte de masse (trait plein) pour le mélange non broyé (gauche) et broyé (droite).

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) :



□ **43** – 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.

3.3 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 :



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 $x = P_{\text{HF}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ est égal à 10^{-2} dans le gaz sortant à 200°C .

□ **44** – En déduire la constante d'équilibre thermodynamique K_2° de la réaction à cette température.

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calculs.

Constante d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

On considèrera : $\frac{4}{\sqrt{3}} \approx 2,3$; $\ln x \approx 2,3$ et $\frac{RT}{F} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$ 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.

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

Masse molaire de l'oxygène $^{16}_8\text{O}$: $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Annexe 3. Rayons ioniques.

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

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

Espèce	$\text{N}_2 \text{ (g)}$	$\text{NH}_3 \text{ (g)}$	HF (g)	$\text{H}_2\text{O (g)}$	$\text{UO}_2 \text{ (s)}$	$\text{UO}_3 \text{ (s)}$	$\text{UF}_4 \text{ (s)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-47	-270	-240	- 1100	- 1200	- 1900
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	190	190	170	190	80	100	150