

DS n° 3

Sujet type Centrale-Mines

Le sujet comporte quatre parties indépendantes.

Merci de suivre les conseils suivants :

- **laisser un espace en début de copie pour la note et les commentaires;**
- laisser une marge à chaque page pour les commentaires et décompte des points;
- respecter et indiquer la numérotation des questions;
- souligner ou encadrez les résultats.

Partie I — De la physique dans le tunnel du Fréjus (Mines-Ponts PC 2016)

À l'exception de i tel que $i^2 = -1$, les nombres complexes sont soulignés. La notation \bar{z} désigne le complexe conjugué de z . Les vecteurs seront traditionnellement surmontés d'une flèche, par exemple \vec{J} pour un flux surfacique, sauf s'ils sont unitaires, et seront alors surmontés d'un chapeau, par exemple \hat{e}_z tel que $\|\hat{e}_z\| = 1$. Pour les applications numériques, on utilisera 3 chiffres significatifs.

Le tunnel routier de Fréjus relie la vallée de l'Arc, en France, au val de Suse, en Italie. Long d'environ 13 km, le tunnel passe sous le col du Fréjus dans les Alpes contiennes. La pointe Fréjus culmine à une altitude de 2934 m.

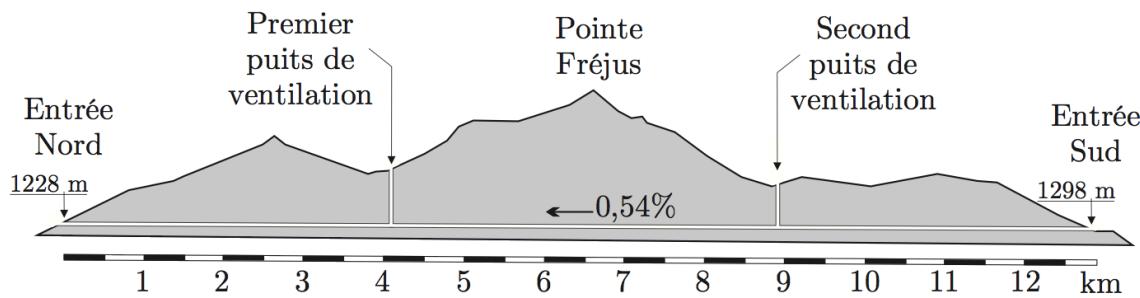
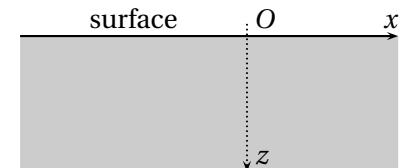


FIGURE I-1 – Tunnel de Fréjus

La roche environnante dans le tunnel a une température constante tout au long de l'année d'environ 30 °C. Dans un premier temps, nous étudierons les évolutions saisonnières de la température dans le sol. Puis nous tenterons d'expliquer cette température élevée par un modèle géophysique.

1 — Évolutions saisonnières de la température dans le sol

On se place au sommet de la pointe Fréjus à une altitude de 2934 m. On assimile la roche à un milieu semi-infini de conductivité thermique κ , de masse volumique ρ_s et de capacité thermique massique c_s . Sa surface est plane et horizontale et est soumise à la variation de température extérieure



$$T(z = 0, t) = \theta_0 + T_0 \cos(\omega t)$$

FIGURE I-2 – Sol

avec $\theta_0 = 0$ °C (voir figure I-2).

Q1. Calculer la moyenne temporelle de la température extérieure en $z = 0$. Calculer la température maximale et minimale. Proposer une valeur numérique pour T_0 pour les évolutions annuelles de température.

Q2. La quantité d'énergie traversant une surface élémentaire dS pendant dt , est noté δQ . Rappeler la définition du vecteur \vec{J}_Q , densité de flux thermique. Quelle est sa dimension ?

Q3. Rappeler la loi de Fourier, ainsi que ses conditions d'application. En déduire les dimensions de la conductivité thermique κ .

Q4. On étudie une tranche mésoscopique de sol comprise entre z et $z + dz$, de surface S . Quelle est l'énergie thermique δQ reçue par cette tranche entre t et $t + dt$?

Q5. Pourquoi étudie-t-on une tranche « mésoscopique » ?

Q6. Établir l'expression de sa variation d'énergie interne dU en fonction de $\frac{\partial j_Q}{\partial z}$ et S , puis en fonction de ρ_s , c_s , S et $\frac{\partial T}{\partial t}$.

Q7. En déduire l'équation de la chaleur à une dimension

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2}$$

dans laquelle on précisera l'expression et la dimension du coefficient D de diffusion thermique.

On cherche des solutions de la forme

$$\underline{T}(z, t) = \theta_0 + T_0 e^{i(\omega t - \underline{k}z)}$$

vérifiant la condition aux limites $T(z = 0, t) = \theta_0 + T_0 \cos(\omega t)$.

Q8. Interpréter cette forme de solution. En écrivant que $\underline{T}(z, t)$ vérifie l'équation de la chaleur, donner la relation entre \underline{k}^2 et ω . En déduire¹ l'expression de \underline{k} que l'on mette sous la forme $\underline{k} = k' + ik''$, avec $k' > 0$.

Déterminer l'expression correspondante de la solution réelle $T(z, t) = \operatorname{Re}[\underline{T}(z, t)]$.

Quelle est l'interprétation physique de k'' ? Montrer que l'on peut définir une longueur caractéristique δ que l'on exprimera en fonction de k'' d'une part, puis de ω et D d'autre part, dont on donnera l'interprétation physique.

Q9. Calculer la profondeur z_e à partir de laquelle les oscillations annuelles de température ne s'écartent pas de θ_0 de plus de 1%. Que peut-on dire de la température dans le tunnel routier de Fréjus? Pour les roches granitiques constituant le Fréjus on donne $\rho_s = 2,65 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_s = 8,50 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\kappa = 3,00 \text{ SI}$.

Q10. Que peut-on dire des variations quotidiennes de la température à la profondeur z_e ? En terme de filtrage fréquentiel, comment se comporte le sol?

2 — Température d'origine géophysique

La température moyenne de 30 °C relevée dans le tunnel de Fréjus peut être expliquée par un modèle géothermique simple de la croûte terrestre. On considère qu'au niveau des Alpes, l'épaisseur de la croûte terrestre continentale est $L_c = 45,0 \text{ km}$. Les roches granitiques qui constituent une partie des Alpes contiennent des éléments radioactifs comme l'uranium, le thorium et le potassium. La chaleur produite par ces éléments radioactifs est directement proportionnelle à leur concentration.

Dans les modèles couramment utilisés cette concentration décroît exponentiellement avec la profondeur, de sorte que la puissance volumique dégagée peut s'écrire $\mathcal{P}(z) = \mathcal{P}_0 e^{-z/H}$, avec $H = 10,0 \text{ km}$. On prendra $\mathcal{P}_0 = 2,50 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$. La croûte terrestre repose sur le manteau terrestre, à la fois plus dense et plus chaud que la croûte. On admet enfin qu'au niveau de l'interface $\mathcal{J}_{c/m}$ entre la croûte et le manteau, ce dernier génère un flux surfacique constant $\vec{J}_m = -j_m \hat{e}_z$, avec $j_m = 35,0 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$.

Q11. En effectuant, *en régime stationnaire*, le bilan thermique dans une tranche de croûte terrestre de surface S , comprise entre z et $z + dz$, établir une relation entre $j_Q(z, t)$ et $\mathcal{P}(z)$.

Q12. En déduire la température $T(z)$ en fonction de H , L_c , \mathcal{P}_0 , j_m , κ et $\theta_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ la température moyenne de surface en $z = 0$.

Q13. Exprimer le flux thermique total $\vec{J}_S = j_S \hat{e}_z$ au niveau de la surface en $z = 0$.

Q14. Comparer les deux termes proportionnels à z et simplifier l'expression de $T(z)$. Calculer la température au centre du tunnel de Fréjus ($z = 1,70 \text{ km}$) puis j_S .

3 — Prise en compte du relief

On suppose maintenant que la température à la surface plane $z = 0$ possède une dépendance spatiale en x que l'on modélise par la relation

$$T(x, z = 0) = T_s + T_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right).$$

Pour étudier l'effet du relief sur la température dans le tunnel de Fréjus, on prendra $\lambda = 10,0 \text{ km}$.

1. On rappelle que $i = e^{i\frac{\pi}{2}} \dots$

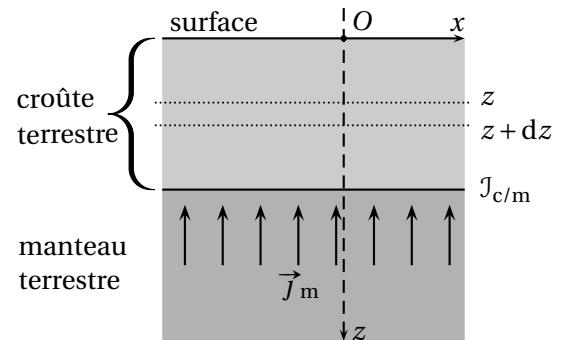


FIGURE I-3 – Modèle géostrophique

Q15. On suppose pour cette question qu'il n'y a pas de source d'énergie thermique dans la roche. Donner sans démonstration l'équation satisfaite par $T(x, z)$ en régime stationnaire. En utilisant la méthode de séparation des variables, déterminer la solution $T(x, z)$ qui respecte la condition aux limites $T(x, z = 0)$ et qui demeure finie lorsque $z \rightarrow +\infty$. Justifier la prise en compte des effets de la variation spatiale de la température.

Indication : la méthode de séparation des variables consiste à chercher une solution du problème sous la forme $T(x, z) = f(x)g(z) + T_s$.

Q16. Toujours pour une surface plane d'équation $z = 0$, en utilisant la linéarité de l'équation satisfaite par la température, déterminer $T(x, z)$ en considérant les sources internes d'énergie thermique.

Partie II – Analyse de Fourier et diffusion thermique (Mines-Ponts PSI 2022)

Cette partie présente l'expérience originelle de Joseph Fourier de l'étude des phénomènes de diffusion thermique le long d'un anneau de fer torique. C'est notamment cette expérience qui lui a permis d'introduire pour la première fois la décomposition d'une fonction périodique en séries dites « de Fourier ».

Dans toute cette partie, exprimer signifie donner l'expression littérale et calculer signifie donner la valeur numérique avec, au plus, deux chiffres significatifs.

Les vecteurs unitaires seront notés avec un chapeau \hat{e} ; ainsi, dans l'espace cartésien $(O, \hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ un vecteur quelconque \vec{a} s'écrira $\vec{a} = a_x \hat{e}_x + a_y \hat{e}_y + a_z \hat{e}_z$.

On note j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$.

Données numériques

- capacité thermique du fer : $c = 4,0 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- masse volumique du fer : $\mu_f = 7,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- conductivité thermique du fer : $\lambda = 80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- coefficient conducto-convectif à l'interface far-air : $h = 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

On considère un matériau homogène assimilable à une répartition unidimensionnelle de matière selon un axe (Ox). On rappelle l'équation de la diffusion thermique unidimensionnelle sans perte et sans terme source, donnant la température $T(x, t)$ à l'abscisse x et au temps t dans le matériau :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

Q1. Déterminer l'expression de la constante D en fonction de la masse volumique μ , du coefficient de conductivité thermique λ et de la capacité thermique massique c du matériau considéré. On pourra raisonner par analyse dimensionnelle.

En déduire l'expression du temps caractéristique de diffusion τ sur une longueur L . Faire l'application numérique pour une diffusion dans le fer sur une longueur $L = 50 \text{ cm}$.

Joseph Fourier a étudié la diffusion thermique le long d'un anneau de fer torique, de rayon moyen $R = 16 \text{ cm}$ et de section carrée de côté $a \ll R$. L'anneau est chauffé en un point pris comme origine des angles $\theta = 0$ dans une base cylindrique puis on suit l'évolution de la température à différents instants et pour différentes valeurs de l'angle θ . On notera $T(\theta, t)$ la température de l'anneau, supposée uniforme sur une section droite. On choisira $\theta \in]-\pi; \pi[$ et on admettra que, par symétrie, $T(-\theta, t) = T(\theta, t)$.

Le flux thermique conducto-convectif $\delta\Phi$ sortant à travers une surface dS de l'anneau de fer vers l'air environnant (de température T_e constante) est modélisé par la loi de Newton

$$\delta\Phi = h(T(\theta, t) - T_e) dS,$$

dans laquelle le coefficient d'échange thermique h est supposé constant.

On rappelle l'expression du gradient en coordonnées cylindriques :

$$\vec{\text{grad}} T = \frac{\partial T}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \hat{e}_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} \hat{e}_z.$$

Q2. Rappeler la loi de Fourier pour la diffusion thermique. En déduire l'expression du vecteur densité de courant thermique \vec{j}_{th} puis dessiner l'allure des lignes de champ² est le long de l'anneau, en précisant leur orientation.

2. On rappelle qu'une ligne de champ de \vec{j}_{th} est une courbe telle que \vec{j}_{th} lui est tangent en chacun de ses points.

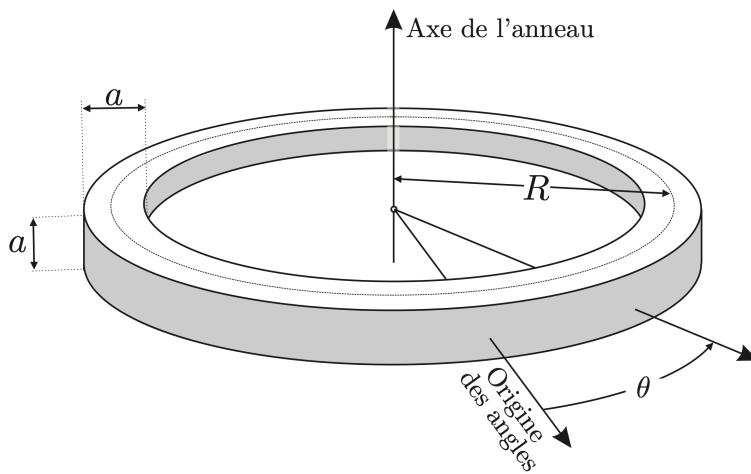


FIGURE II-1 – Géométrie du problème étudié par Fourier : le tore à section carrée.

Pour établir l'équation décrivant l'évolution de la fonction $T(\theta, t)$ dans l'année, on considère le volume élémentaire dV compris entre deux sections de surface a^2 de l'anneau, repérées par les angles θ et $\theta + d\theta$.

Q3. Déterminer les expressions approchées de dV ainsi défini et de la surface élémentaire dS_{lat} de son contact avec l'air. On rappelle que $a \ll R$. En déduire que $T(\theta, t)$ vérifie l'équation

$$\frac{\lambda}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} - \frac{4h}{a} (T - T_e) = \mu c \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Q4. Donner, en régime stationnaire, et en fonction de T_e , R , θ et $\delta = \sqrt{\frac{a\lambda}{4h}}$, la forme de la solution $T(\theta)$. On introduira deux constantes A et B sans chercher à les déterminer pour l'instant. Préciser, en le justifiant, la dimension de la grandeur δ .

Q5. On donne sur la figure II-2 l'allure de la représentation graphique associée aux solutions $T(\theta)$ et $j_{\text{th}}(\theta)$ (pour r fixé). On note $T_1 = T(\theta = 0)$ la valeur, imposée par le chauffage, en $\theta = 0$.

Commenter ces deux graphes puis les exploiter judicieusement pour déterminer, sur l'intervalle $[0, +\pi]$, les constantes A et B introduites précédemment, en fonction de T_1 , T_e , R et δ .

En déduire la solution $T(\theta)$ sur l'intervalle $[0, +\pi]$.

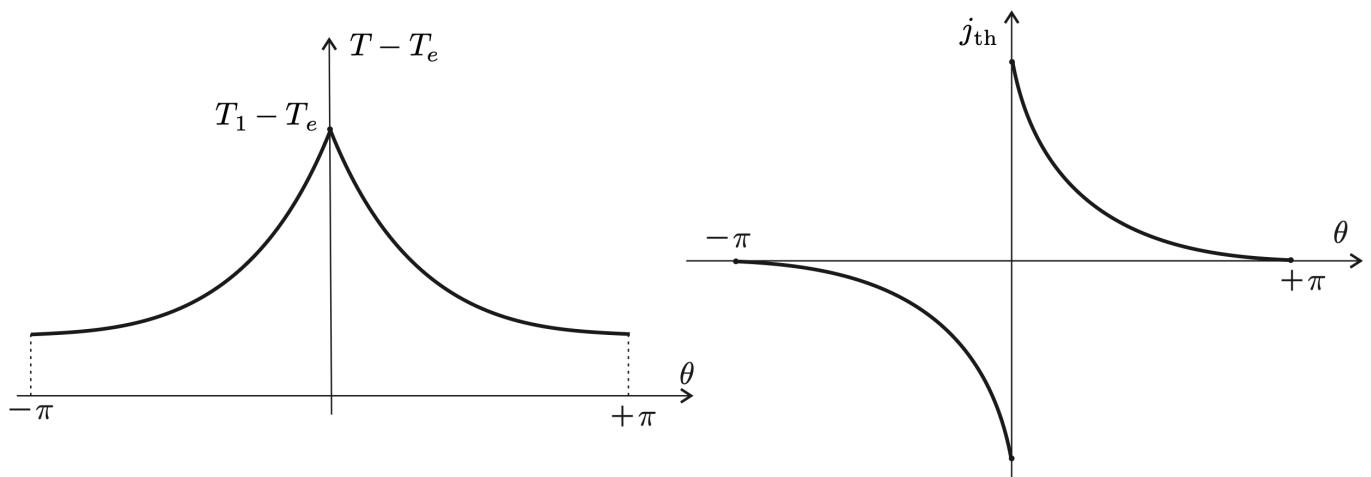


FIGURE II-2 – Graphe des solutions : différence de température à gauche, flux thermique surfacique à droite.

Q6. Sur les relevés expérimentaux de Joseph Fourier du 31 juillet 1806, on lit que deux heures après le début du chauffage, les valeurs de températures des différentes sections de l'anneau sont stationnaires. Montrer que cet ordre de grandeur était prévisible à condition de supposer le phénomène de diffusion prépondérant en régime transitoire.

C'est en étudiant la diffusion thermique dans le dispositif expérimental décrit précédemment que Joseph Fourier découvrit les séries trigonométriques, dites « séries de Fourier ». L'anneau est chauffé comme précédemment en

$\theta = 0$ puis enfoui presque complètement dans du sable, excellent isolant thermique. On suppose qu'il n'y a aucune fuite thermique par la surface latérale de l'anneau une fois que celui-ci est enfoui dans le sable et que la température reste de la forme $T(\theta, t)$. On s'intéresse toujours au domaine $\theta \in]-\pi; \pi[$, avec $T(-\theta, t) = T(\theta, t)$ par symétrie.

Q7. Donner l'équation vérifiée par $T(\theta, t)$. On cherche les solutions à variable séparée de la forme $T_n(\theta, t) = f_n(\theta)g_n(t)$. L'interprétation de l'indice n apparaîtra dans la donnée de la condition initiale nécessaire à la résolution complète de l'équation.

Déterminer les expressions générales de $f_n(\theta)$ et $g_n(t)$ puis montrer que $T_n(\theta, t)$ s'écrit sous la forme

$$T_n(\theta, t) = B_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) e^{-t/\tau_n}.$$

On donnera la relation entre τ_n et d_n et on précisera leurs dimensions respectives.

Q8. À l'instant $t = 0$, la température initiale d'une section repérée par l'angle θ est une fonction $T_0(\theta)$, symétrique, de période 2π et dont le développement en série de Fourier est de la forme

$$T_0(\theta) = T_m + \sum_{n=1}^{\infty} T_n(\theta, t).$$

Explicit B_n, d_n et τ_n en fonction de b_n, n, R, μ, c et λ.

Q9. Joseph Fourier remarque, en mesurant la température en fonction du temps en différents points de l'anneau, que $T(\theta, t) - T_m$ devient rapidement proportionnel à $\cos(\theta)$.

Commenter cette constatation.

Partie III — Étude d'un équilibre de sédimentation (Mines-Ponts MP 2021)

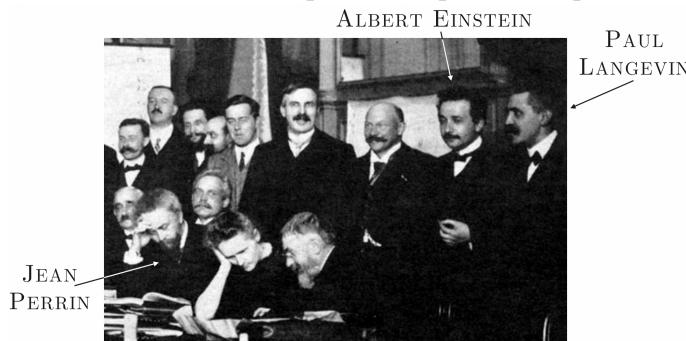
Jean Perrin et l'hypothèse atomique

Les études théoriques sur le mouvement brownien, proposées par Albert Einstein en 1905 et complétées par celles de Paul Langevin en 1908, ont été spectaculairement confirmées par une série d'une dizaine d'expériences réalisées en 1907 et 1909 par Jean Perrin dont nous fêtons le 150^e anniversaire de naissance. Ces études sont les piliers de l'acceptation de l'existence des atomes par la communauté scientifique. Elles ont clos la « controverse atomiste » ouverte par les Grecs six siècles avant notre ère!

Après avoir pris connaissance des résultats de Jean Perrin, en 1908, l'un des derniers farouches anti-atomistes, Wilhelm Ostwald, déclare « *Je suis désormais convaincu que nous sommes entrés en possession de preuves expérimentales du caractère discret ou granulaire de la nature, que l'hypothèse atomique avait cherché en vain depuis des millénaires* ».

Les expériences de Perrin et le modèle de Langevin reposent entièrement sur les modèles microscopiques de Ludwig Boltzmann, fondateur dans la seconde moitié du XIX^e siècle de la physique statistique. Les travaux expérimentaux de Perrin lui permirent notamment de mesurer la constante de Boltzmann k_B . En 1906, donc peu de temps avant la publication de ces travaux, Boltzmann se suicida, las des critiques et des attaques des disciples d'Ostwald...

En 1926, Perrin obtint le prix Nobel pour ses expériences.



Sur la photo ci-contre, prise lors du congrès Solvay de 1911, on retrouve les trois acteurs de cette histoire, entourés de prestigieux collègues. Pour réaliser ses expériences, Jean Perrin utilise des grains de gomme-goutte. Écoutons-le décrire son procédé d'obtention de ses grains : « *La gomme-goutte, qu'on utilise pour l'aquarelle, provient de la dessiccation du latex. Un morceau de cette substance, frotté avec la main sous un mince fillet d'eau distillée se dissout peu à peu en donnant une belle émulsion opaque d'un jaune vif, où le microscope révèle un fourmillement de grains jaunes de diverses tailles parfaitement sphériques. On peut calibrer ces grains jaunes et les séparer du liquide où ils baignent par une centrifugation énergique*

révèle un fourmillement de grains jaunes de diverses tailles parfaitement sphériques. On peut calibrer ces grains jaunes et les séparer du liquide où ils baignent par une centrifugation énergique».

Dans ce problème, ces grains seront supposés identiques, de forme sphérique, de rayon $R_b = 0,2 \mu\text{m}$, de volume $V_b = 3,4 \times 10^{-20} \text{ m}^3$ et de masse volumique $\mu_b = 1,2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On note $m_b = 4,1 \times 10^{-17} \text{ kg}$ la masse d'un grain.

Dans ses expériences, Jean Perrin fabrique une émulsion en introduisant ces grains dans de l'eau légèrement sucrée. Ce liquide possède une masse volumique assimilable à celle de l'eau pure $\mu_e = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Le peu de sucre dissous dans l'eau lui confère tout de même un caractère visqueux. De ce fait, l'eau exerce sur les grains en mouvement lent deux forces :

- la résultante des forces de pression, peu modifiée par rapport à une situation d'équilibre, est donnée par la loi d'Archimète : cette force $\vec{\Pi} = -\mu_e V_b \vec{g}$ est exactement opposée au poids du liquide déplacé par chaque grain;
- la résultante des forces de frottement visqueux se traduit par une force $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$ où $\alpha > 0$ et \vec{v} désigne la vitesse des grains. La formule de Stokes précise que, pour un grain sphérique, $\alpha = 6\pi\eta R_b$ dans laquelle $\eta = 1,2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ représente le coefficient de viscosité dynamique de l'eau légèrement sucrée. Avec ces valeurs numériques, on trouve ici $\alpha = 4,5 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

En dehors de ces données, aucune connaissance relative à la viscosité n'est nécessaire à cette étude.

Dans ce qui suit on utilisera la fonction $A(z) = \exp(-z/H)$. Les vecteurs sont surmontés d'une flèche \vec{f} , sauf s'ils sont unitaires et sont alors repérés par un chapeau ($\|\hat{e}_x\| = 1$). La valeur moyenne temporelle d'une fonction $\varphi(t)$ sera notée $\langle \varphi \rangle$. Toute réponse, même qualitative, doit être justifiée. **Les affirmations, même justes, mais non justifiées, ne seront pas prises en compte.**

Étude d'un équilibre de sédimentation

Dans une première expérience, Jean Perrin lâche, sans vitesse initiale, à la surface d'un récipient, un grand nombre ($N = 13\,000$) de grains dans de l'eau légèrement sucrée. Le récipient a une section S et une hauteur h_1 suffisante pour être considérée comme infinie.

Q1. Faire le bilan des forces exercées sur un des grains lors de sa chute dans l'eau sucrée.

Q2. On note $\vec{v}(t) = -v(t)\hat{e}_z$ la vitesse de chute du grain, \hat{e}_z étant l'axe vertical ascendant, et $v(t) > 0$. Établir l'équation différentielle vérifiée par $v(t)$ puis donner sa solution.

Montrer qu'une fois le régime permanent établi, les grains possèdent une vitesse limite $v_\ell = m^* g / \alpha$.

Exprimer le paramètre m^* en fonction de V_b et des masses volumiques μ_b et μ_e . Justifier qu'on nomme cette quantité « masse apparente ».

Exprimer la durée caractéristique τ du régime transitoire en fonction de m_b et α . Évaluer un ordre de grandeur de v_ℓ et de τ .

Même au bout d'une longue durée, les grains ne se tassent pas au fond du récipient. On observe un phénomène de sédimentation : les grains se répartissent sur l'ensemble de la hauteur et la densité de grains, notée $c(z)$ et exprimée en m^{-3} , n'est pas uniforme.

Afin d'interpréter ce phénomène, on introduit deux vecteurs, appelés « densité de flux de particules » et qui s'expriment dans les mêmes unités mais par des lois distinctes :

- un premier vecteur densité de flux, \vec{J}_c , est associé au mouvement de chute des grains. Il est à l'origine d'un phénomène de convection et défini par la relation $\vec{J}_c = -c(z)v_\ell\hat{e}_z$;
- un deuxième vecteur densité de flux est associé au gradient de densité, ici sur l'axe z . L'inhomogénéité crée un courant de particules dont l'expression est donnée par la loi de Fick qui s'écrit ici $\vec{J}_n(z) = -\frac{dc}{dz}D\hat{e}_z$. Le coefficient D se nomme coefficient de diffusion. Il dépend de la nature du milieu et des particules étudiées. Aucune connaissance de la loi de Fick n'est nécessaire à l'étude du problème.

Q3. Donner les unités (ou dimensions) communes aux vecteurs \vec{J}_c et \vec{J}_n , ainsi que l'unité de D . À l'état d'équilibre macroscopique, caractérisé par une température uniforme T_0 et une répartition de concentration $c(z)$ indépendante du temps, quelle est la relation entre \vec{J}_c et \vec{J}_n ? En déduire une équation différentielle du premier ordre vérifiée par $c(z)$.

En posant $c(z=0) = c_0$, exprimer $c(z)$ en fonction de $A(z)$; on déterminera la distance caractéristique H_b apparaissant dans $A(z)$ en fonction de R_b , D , η , m^* et g .

Q4. Compte tenu des forces conservatives s'exerçant sur un grain, quelle est l'expression de l'énergie potentielle $E_p^*(z)$ correspondant au poids de la masse apparente m^* du grain à l'altitude z ? En déduire l'expression de D en fonction de k_B , T_0 , η et R_b permettant d'écrire $A(z) = \exp\left[-\frac{E_p^*(z)}{k_B T_0}\right]$.

Q5. Sachant que le nombre N de grains est conservé sur la hauteur h_1 du récipient, suffisamment grande pour être supposée infinie, exprimer la concentration c_0 en fonction de N , de la section S et de la distance caractéristique H_b .

Une fois la température de l'émulsion stabilisée à une valeur uniforme $T_0 = 20^\circ\text{C}$, Jean Perrin a compté le nombre moyen $n(z)$ de grains dans des petites tranches régulièrement réparties en hauteur et d'épaisseur e constante. Il publie les résultats que nous avons synthétisés sur la figure III-1 (Annales de chimie et de physique, *Mouvement brownien et réalité moléculaire*, 8^e série, sept. 1909).

Q6. En exprimant $c(z)$ en fonction de $n(z)$, déduire de ces données une estimation de la hauteur caractéristique H_b associée ici au phénomène. La hauteur du récipient utilisé par Jean Perrin, $h_1 = 100\ \mu\text{m}$, était-elle suffisante au regard des hypothèses faites ici?

Q7. Estimer la valeur de k_B qu'a pu déduire Jean Perrin de cette expérience. Identifier des causes d'erreurs expérimentales.

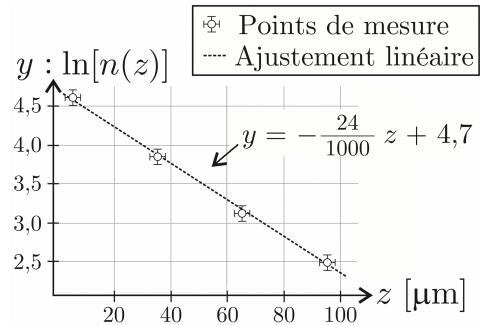


FIGURE III-1 – Sédimentation de grain

Partie IV —Traitement de l'uranium (Mines-Ponts PSI 2024)

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 1852 par le chimiste Eugène Melchior Péligot. 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 mineraï 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.

L'industrie de l'uranium comporte différentes étapes, permettant d'obtenir du combustible nucléaire, utilisé dans les centrales, à partir du mineraï d'uranium.

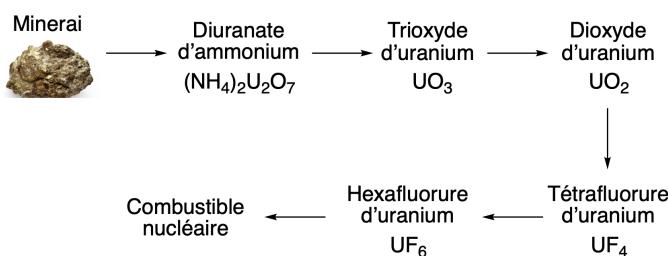


FIGURE IV-1 – Production du combustible nucléaire d'uranium

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



Q1. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K pour cette réaction de réduction. À 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 à basse température.

Q2. Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ à 298 K. Commenter son signe.

Q3. 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 $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

Q4. 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 IV-2), 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).

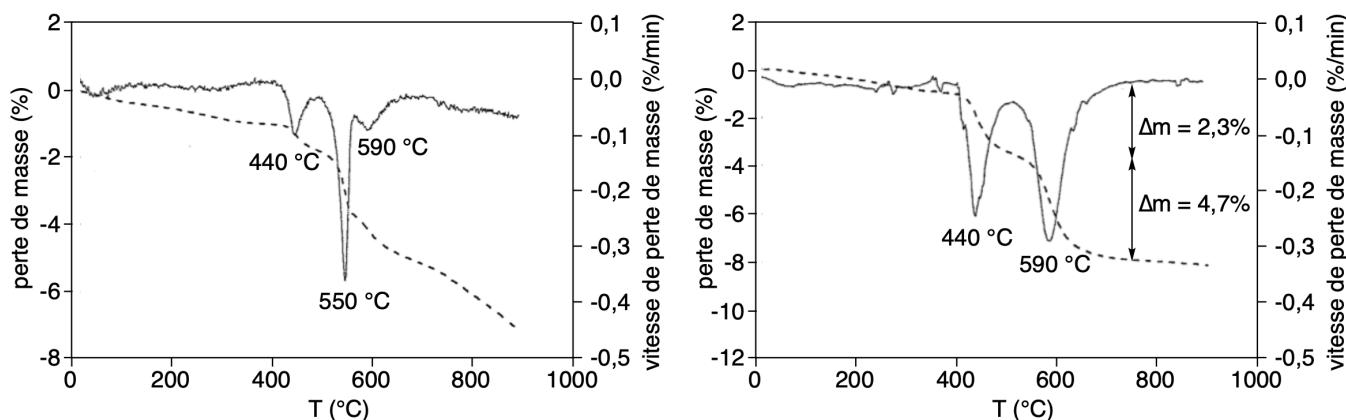
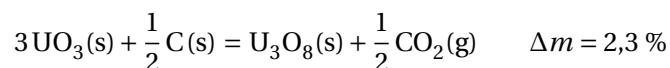
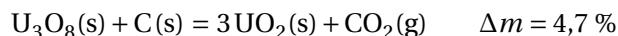


FIGURE IV-2 – Courbes de perte de masse (pointillés) et vitesse de perte de masse (trait plein) pour le mélange non broyé (gauche) et broyé (droite).

D'après les calculs de perte de masse théorique et compte tenu de la stoechiométrie 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) :



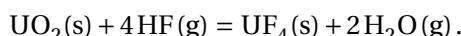
et



Q5. À l'aide de la figure IV-2, 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 hydrofluoruration par voie sèche selon la réaction



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

Q6. En déduire la constante d'équilibre thermodynamique K_2° de la réaction à cette température.

Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température)

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