

CONCOURS BLANC COMMUN – PHYSIQUE-CHIMIE

Lundi 2 Mars 2026 – Durée : 4 h 00

CALCULATRICE INTERDITE

- Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la **rédaction**.
- La **présentation**, la **lisibilité**, l'**orthographe**, la **qualité de la rédaction**, la **clarté** et la **précision des raisonnements** entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les **résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte**.
- Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.
- Le candidat prendra soin de **bien numéroté les questions**.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.
- **UTILISER UNE ENCRE BLEUE OU NOIRE non effaçable** (stylos à friction interdits)
- **NE PAS UTILISER DE CORRECTEUR** (liquide ou à ruban)

Vous noterez votre nom en haut de chaque page et chaque page doit être numérotée.

Le sujet est long et formé de 2 problèmes indépendants.

Chaque problème est lui-même composé de différentes sous-parties indépendantes.

Vous pouvez traiter le sujet dans l'ordre de votre choix, en prenant soin de noter précisément le numéro de la question traitée. Il faut changer de copie :

Copie N°1 : Questions 1 à 17

Copie N°2 : Questions 18 à 35

Copie N°3 : Question 36 à 51

PROBLEME 1 – CYCLE THERMOGRAVITATIONNEL

Ce problème étudie des cycles thermogravitationnels moteurs. Il s'agit de cycles dans lesquels la compression du fluide est réalisée par le travail de la force de gravité. Encore à l'état de prototypes, ces moteurs cycliques présenteraient les avantages suivants :

- l'utilisation d'un fluide de travail de type organique, à basse température de changement d'état, permet un fonctionnement avec une source chaude de faible température et de convertir en travail un flux thermique qui, sinon, ne serait pas exploitable (géothermie basse température, énergie thermique perdue industriellement, énergie thermique perdue lors de la valorisation de la biomasse...)
- en cycle en écoulement, il n'est pas nécessaire d'apporter du travail au fluide par une pompe ou un compresseur, on parle de "pure power cycle".

La première partie étudie un cycle en système fermé, et la seconde partie un cycle en écoulement. Elles sont indépendantes, tout comme le sont en général les différentes sous-parties.

I Cycle en système fermé

Notations et données	
– Pesanteur $\vec{g}$ de norme $g \approx 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	– Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
– Un indice e désigne une grandeur qui caractérise l'eau : par exemple, la masse volumique de l'eau est notée ρ_e et vaut $\rho_e = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, la capacité thermique massique est notée c_e .	
Aide au calcul : $1,7 \times 8 = 14$	

I.1 Description du cycle

Le dispositif (**Figure 1**) est constitué d'une colonne d'eau dans laquelle est immergé un ballon, dont la membrane est souple, et qui contient un fluide qui peut être liquide ou gazeux.

Le bas de la colonne d'eau est au contact d'une source chaude à la température $T_c = 58^\circ\text{C}$, et le haut est au contact d'une source froide à la température T_f (par exemple, l'air ambiant, ou encore de la glace qui flotte en haut de la colonne).

Remarque : il s'agit d'un prototype dont l'objectif est d'établir la faisabilité du cycle. Il ne faut donc pas s'étonner d'obtenir des énergies ou des puissances **très faibles**.

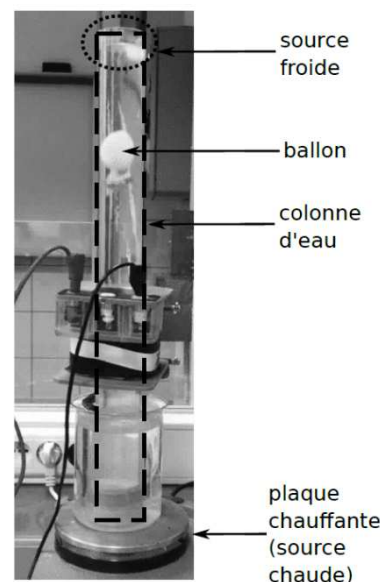


Figure 1 : photographie du prototype.

La membrane du ballon est parfaitement imperméable. Le cycle décrit est le suivant (voir aussi **Figure 2**) :

- 1 → 2 : compression. Dans l'état 1, le ballon est en haut de la colonne, et le fluide du ballon est dans l'état liquide. Sa masse volumique est supérieure à celle de l'eau : il chute donc dans le fluide, jusqu'en bas de la colonne (état 2). Cette transformation est supposée adiabatique et réversible.
- 2 → 3 : transfert thermique chaud. Le ballon reste en bas, et le fluide du ballon reçoit un transfert thermique Q_c de la part de la source chaude. Ceci vaporise entièrement le fluide du ballon et continue ensuite d'élever la température du gaz jusqu'à l'état 3. Cette transformation est supposée isobare (pression $p_2 = 1,05$ bar).
- 3 → 4 : détente. Dans l'état 3, le fluide du ballon est sous forme de gaz, de masse volumique inférieure à celle de l'eau : le ballon remonte jusqu'en haut de la colonne. Cette transformation est supposée adiabatique et réversible.
- 4 → 1 : transfert thermique froid. Le ballon reste en haut, et le fluide du ballon reçoit un transfert thermique Q_f de la part de la source froide. Ceci liquéfie entièrement le fluide du ballon. Cette transformation est supposée isobare (pression $p_1 = 1$ bar).

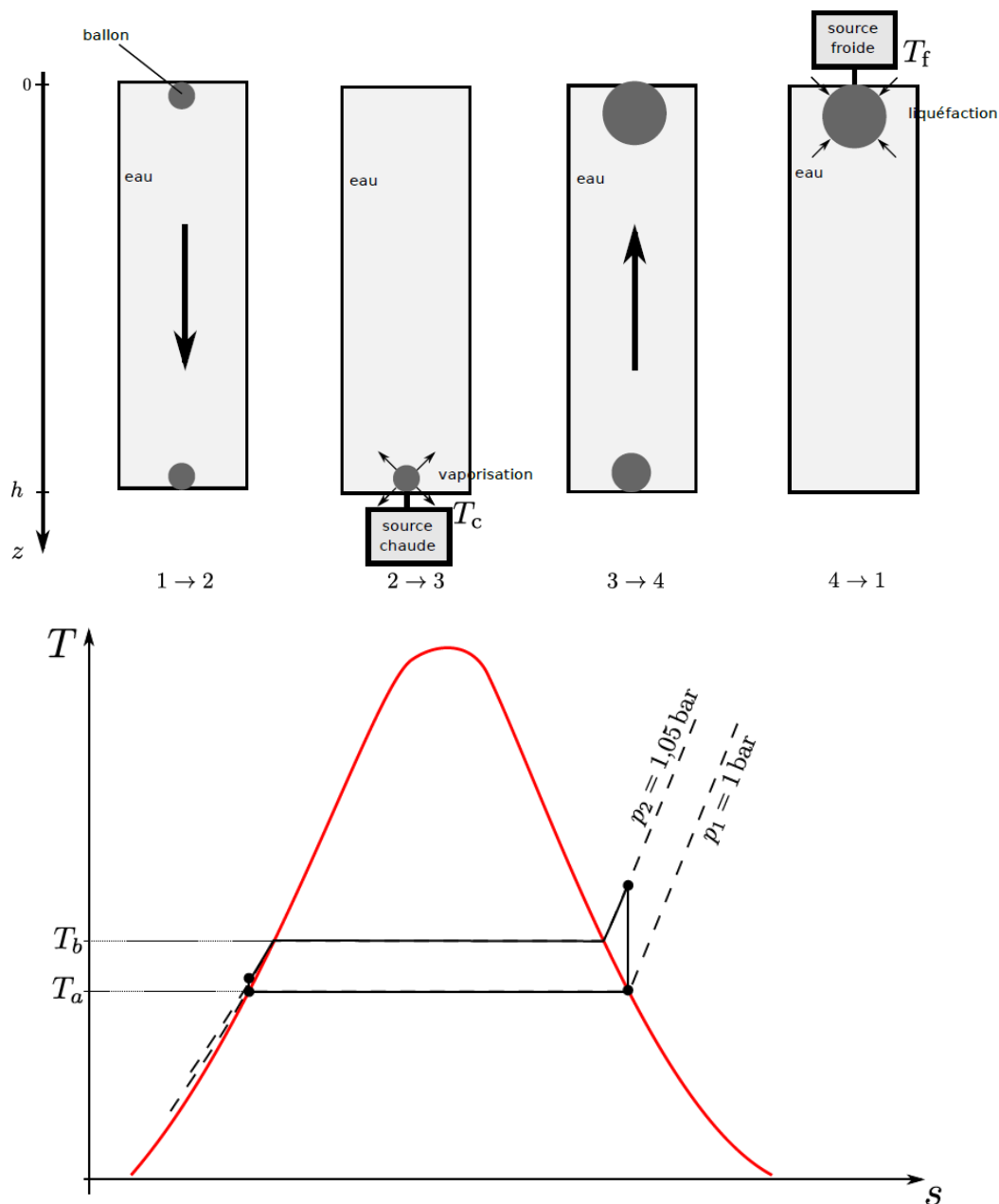


Figure 2 : description du cycle, et diagramme T-s schématique pour le fluide contenu dans le ballon.

Notations et données thermodynamiques pour le fluide perfluorohexane contenu dans le ballon et utilisées dans cette sous-partie :

- Masse molaire $M = 338 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie massique de vaporisation : $\Delta h_{\text{vap}} = 100 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ aux températures considérées.
- Pression de vapeur saturante : $P_{\text{sat}}(56^\circ\text{C}) = 1,00 \text{ bar}$ et $P_{\text{sat}}(57^\circ\text{C}) = 1,05 \text{ bar}$.

- Le gaz est modélisé comme parfait et le liquide comme incompressible et indilatable. Leurs capacités thermiques massiques à pression constante sont notées respectivement $c_{p,gaz}$ et c_{liq} .
- Volume du ballon lorsque le fluide est dans l'état liquide : $V_1 = 80 \mu\text{L}$.
- Masse volumique du fluide dans l'état liquide : $\rho_{liq} = 1,7 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Exprimer, puis calculer, la masse m de fluide dans le ballon.

Le cycle est tracé sur le diagramme température T - s (s entropie massique) de la **Figure 2**.

2. Reproduire l'allure de ce diagramme sur la copie, et indiquer dans quelles zones le fluide est liquide, gazeux, ou à l'équilibre liquide-vapeur. Donner également les valeurs de T_a et T_b .
3. Les points représentent chacun des quatre états 1, 2, 3 ou 4. Sur votre copie, numéroté ces points par 1, 2, 3 ou 4 en fonction de l'état auquel ils correspondent. Commenter le sens de parcours du cycle.

On s'intéresse à la transformation $4 \rightarrow 1$ de transfert thermique isobare au contact de la source froide. Le fluide passe de l'état 4 (vapeur saturante) à l'état 1 (liquide saturant).

4. Exprimer le transfert thermique Q_f reçu par le fluide lors de cette transformation, en fonction de grandeurs parmi les données et de m . Faire l'application numérique. Commenter le signe.

On s'intéresse à la transformation $2 \rightarrow 3$ de transfert thermique isobare au contact de la source chaude, telle que décrite dans le diagramme T - s . On note T_2 la température du fluide à l'état 2 et T_3 à l'état 3.

5. Montrer, en justifiant chacun des termes, que le transfert thermique Q_c reçu par le fluide lors de cette transformation s'écrit :

$$Q_c = m[c_{liq}(T_b - T_2) + \Delta h_{vap} + c_{p,gaz}(T_3 - T_b)]$$

On note W le travail algébriquement reçu par le fluide du ballon sur un cycle. On admet pour l'instant qu'il est possible, dans l'idéal, de récupérer l'intégralité de ce travail via certains dispositifs. Il s'agit donc, en valeur absolue, du travail produit par le moteur sur un cycle.

6. Exprimer le rendement η_{cycle} du cycle d'abord en fonction de grandeurs parmi W , Q_c et Q_f , puis en fonction de Q_c et de Q_f uniquement.

L'application numérique, réalisée avec les expressions précédentes et en utilisant des données thermodynamiques tabulées pour le perfluorohexane, donne $\eta_{cycle} = 2,6 \times 10^{-5}$.

On souhaite comparer ce rendement à celui d'un cycle moteur réversible, fonctionnant entre une source chaude à $T_c = 58^\circ\text{C}$ et une source froide à T_f . La convection dans la colonne d'eau fait que la température en haut de la colonne reste assez élevée : elle est mesurée à 56°C . On prendra donc $T_f = 56^\circ\text{C}$.

7. Démontrer, en justifiant, l'expression du rendement $\eta_{rév}$ d'un tel cycle, en fonction des deux températures T_c et T_f . L'application numérique donne $\eta_{rév} = 6 \times 10^{-3}$. Commenter la différence de valeurs entre η_{cycle} et $\eta_{rév}$.

I.2 Profil de pression dans l'eau

Cette sous-partie étudie le profil de pression $p_e(z)$ dans l'eau supposée immobile et de masse volumique ρ_e supposée constante. C'est en effet ce profil qui assure la compression ou la détente du fluide du ballon, et on souhaite dimensionner la colonne d'eau pour atteindre une pression donnée au fond de la colonne.

L'axe z est comme sur la **Figure 3**, c'est-à-dire vers le bas. L'intensité de la pesanteur est g .

On note $p_1 = p_e(z = 0) = 1 \text{ bar}$ et $p_2 = p_e(z = h) = 1,05 \text{ bar}$.

8. Établir l'expression de la pression dans l'eau, $p_e(z)$, en fonction de z , ρ_e , p_1 et g .
9. En déduire la valeur numérique de la hauteur h nécessaire pour imposer $p_2 = 1,05 \text{ bar}$ en bas de la colonne.

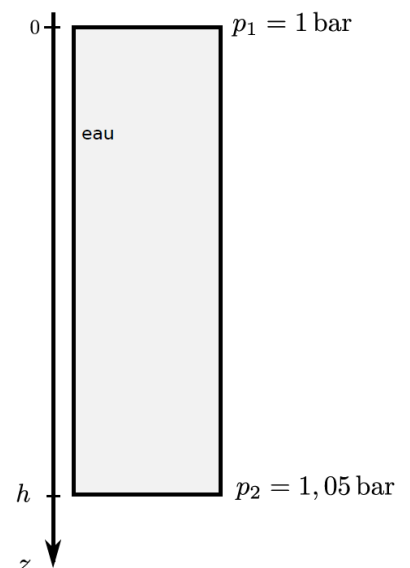


Figure 3 : colonne d'eau

I.3 Descente du ballon

Afin de quantifier la puissance du cycle, il est nécessaire de connaître sa durée. On étudie d'abord la phase de descente.

Lors de cette phase, le contenu du ballon est entièrement liquide, de masse volumique $\rho_b = \rho_{\text{liq}} = 1,7 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ constante, supérieure à celle $\rho_e = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ de l'eau. Le volume V_b du ballon est constant (**Figure 4**).

On néglige la masse de la membrane du ballon pour ne prendre en compte que celle du liquide qu'il contient.

Le ballon est soumis uniquement à son poids $\vec{P}$ et à la poussée d'Archimède qui s'écrit $\vec{F} = -\rho_e V_b \vec{g}$. Les frottements sont négligés.

La descente commence à $t = 0$ en $z = 0$ avec une vitesse nulle.

10. Montrer que l'accélération du ballon s'écrit $\ddot{z} = g'$, avec g' une constante dont on donnera l'expression en fonction de g et des masses volumiques ρ_e et ρ_b .

11. Exprimer, en fonction de h et de g' , la durée Δt de la descente du ballon entre l'instant initial et l'instant où il atteint la profondeur $z = h$. Faire l'application numérique en prenant $g' = 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ et $h = 0,5 \text{ m}$.

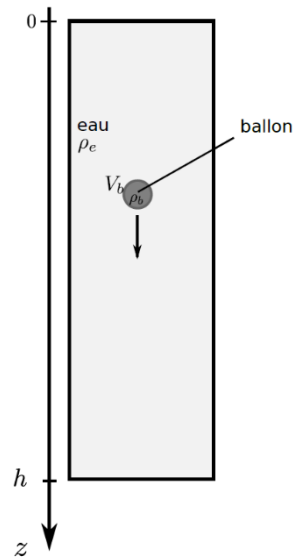


Figure 4 : descente du ballon

I.4 Montée du ballon

On étudie maintenant la phase de montée. Lors de la montée, le contenu du ballon est entièrement gazeux, de masse volumique $\rho_b(t)$, de température $T_b(t)$, et de pression $p_b(t)$. Son volume est $V_b(t)$.

- Ces grandeurs varient au cours de l'ascension (**Figure 5**).
- Au départ, $z = h$ et ces grandeurs sont notées ρ_3, T_3, p_3, V_3 .
- À l'arrivée, $z = 0$ et ces grandeurs sont notées ρ_4, T_4, p_4, V_4 avec $p_4 = 1 \text{ bar}$.
- De plus, on a à chaque instant l'équilibre de la membrane qui impose : $\forall z, p_b = p_4 + \rho_e g z$ avec $p_4 \gg \rho_e g z$.

On note $\gamma = 1,03$ le coefficient isentropique du gaz, considéré parfait.

12. Sous quelles hypothèses la loi de Laplace s'applique-t-elle pour le gaz du ballon ? Écrire alors la loi de Laplace en pression et volume entre une profondeur quelconque $(p_b(t), V_b(t))$ et la profondeur $z = 0$ (p_4, V_4) .

13. Lors de l'ascension, le volume du ballon va-t-il augmenter ou diminuer ? Pourquoi ? Ceci va-t-il avoir tendance à accélérer ou à ralentir le mouvement, et pourquoi ?

14. À partir de la loi de Laplace, exprimer la masse volumique du gaz du ballon ρ_b en fonction de p_4, p_b, γ et ρ_4 .

15. À l'aide du développement limité $(1 + \varepsilon)^\alpha \approx 1 + \alpha \varepsilon$ lorsque $\varepsilon \ll 1$, montrer que l'on peut écrire $\rho_b = \rho_4 \left(1 + \frac{z}{H}\right)$ avec H un paramètre qu'on exprimera en fonction de γ, p_4, ρ_e et g .

16. Quelle est l'unité de H ? Estimer sa valeur. Expliquer pourquoi la valeur obtenue justifie le développement limité.

On s'intéresse maintenant à la durée de la montée du ballon. En s'appuyant sur une étude mécanique, similaire à celle de la partie I.3 et en tenant compte de la variation de la masse volumique démontrée précédemment, on obtient le tracé de la **Figure 6** à l'aide d'un algorithme écrit en langage Python donné en **Document 1**.

On trouve un temps de montée de $\Delta t' = 0,036 \text{ s}$.

17. Expliquer comment l'algorithme Python permet de déterminer la durée de la montée du ballon à partir de la ligne 32 du **Document 1**. Comment appelle-t-on la méthode de recherche utilisée ?

Toute réponse pertinente et détaillée sera valorisée.

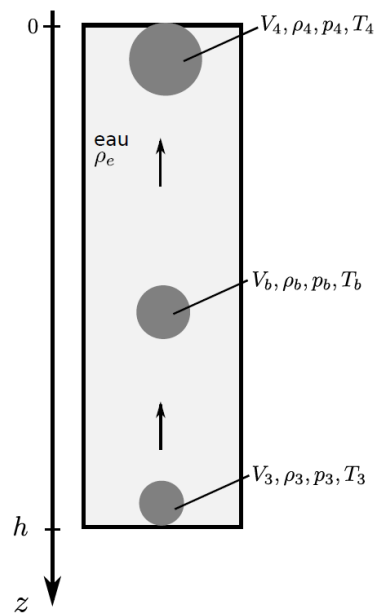


Figure 5 : montée du ballon

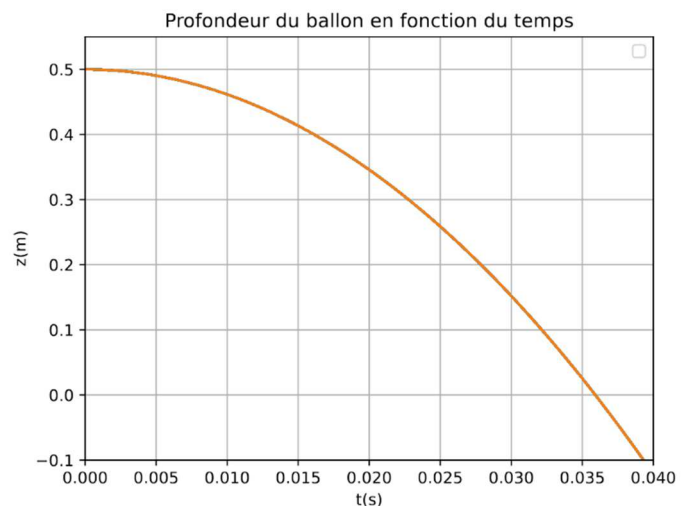


Figure 6 : tracé de la solution obtenue pour $z(t)$ lors de la montée du ballon

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 # Détermination du temps de montée
5
6 ## Donnees
7 rho_4 = 12 # masse volumique du gaz du ballon en z=0 en kg/m3
8 rho_e = 1000 # masse volumique de l'eau en kg/m3
9 p_4 = 10**5 # pression en z=0 en Pa
10 gamma = 1.03 # coefficient isentropique du gaz considéré parfait
11 g = 9.81 # accélération de la pesanteur en m/s2
12 h = 0.5 # profondeur maximale en m
13
14 H=gamma*p_4/(rho_e*g)
15 alpha=(rho_e/rho_4-1)*g
16 omega_0=(rho_e*g/(rho_4*H))**(1/2)
17
18 ## Fonction profondeur
19 def z(t):
20     return (h/2-alpha/(2*omega_0**2))*(np.exp(omega_0*t)+np.exp(-omega_0*t))+alpha/omega_0**2
21
22 ## Tracé de La profondeur en fonction du temps
23 t=np.linspace(0,0.05,100)
24 plt.plot(t,z(t))
25 plt.ylabel("z(m)")
26 plt.xlabel("t(s)")
27 plt.title("Profondeur du ballon en fonction du temps")
28 plt.grid(visible=bool, which='major')
29 plt.axis([0.00,0.04,-0.1,0.55])
30 plt.show()
31
32 ## Recherche du temps de montée
33 t1 = 0
34 t2 = 0.04
35 epsilon = 1e-6
36
37 while abs(t2-t1)>epsilon:
38     t_m=(t1+t2)/2
39     if z(t1)*z(t_m)<0:
40         t2=t_m
41     else:
42         t1=t_m
43
44 print("temps de montée = ", t_m)

```

Document 1 : Algorithme en langage Python

! CHANGER DE COPIE !

I.5 Réalisation expérimentale du cycle

Les sous-parties précédentes ont donné une description théorique du cycle, tel qu'il est décrit dans la **Figure 2**. Nous allons maintenant étudier une réalisation expérimentale de celui-ci.

Une possibilité concrète pour extraire un travail électrique du dispositif est d'attacher un aimant au ballon, et de disposer d'une bobine fixe qui entoure une partie de la colonne d'eau. Cette bobine est visible sur les **Figures 1** et **7**, au centre de la colonne.

La **Figure 8** présente un exemple de relevé de la tension $e(t)$ aux bornes de la bobine. On cherche à expliquer ce relevé.

On note $\vec{B}$ le champ magnétique créé par l'aimant, $z_r(t)$ la distance entre l'aimant et le centre de la bobine. La bobine est supposée circulaire et plate, de rayon a , avec N spires. Soit Φ le flux du champ $\vec{B}$ à travers le circuit de la bobine, de normale donnée par le sens du courant i sur la figure.

On admet que pour le calcul de Φ , tout se passe comme si $\vec{B}$ était **uniforme** sur la section droite de la bobine, d'expression :

$$\vec{B} = \frac{K}{(a^2 + z_r^2(t))^{3/2}} \vec{e}_z$$

avec K une constante et $\vec{e}_z$ un vecteur unitaire (cf **Figure 7**).

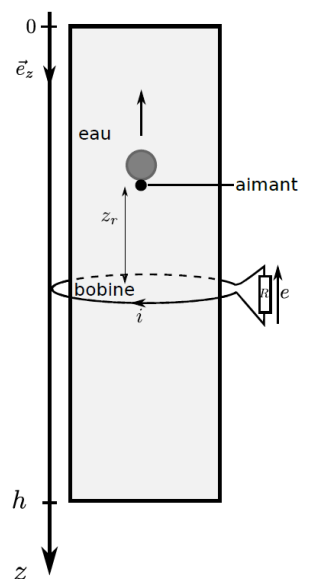


Figure 7 : schéma du dispositif avec la bobine et l'aimant.

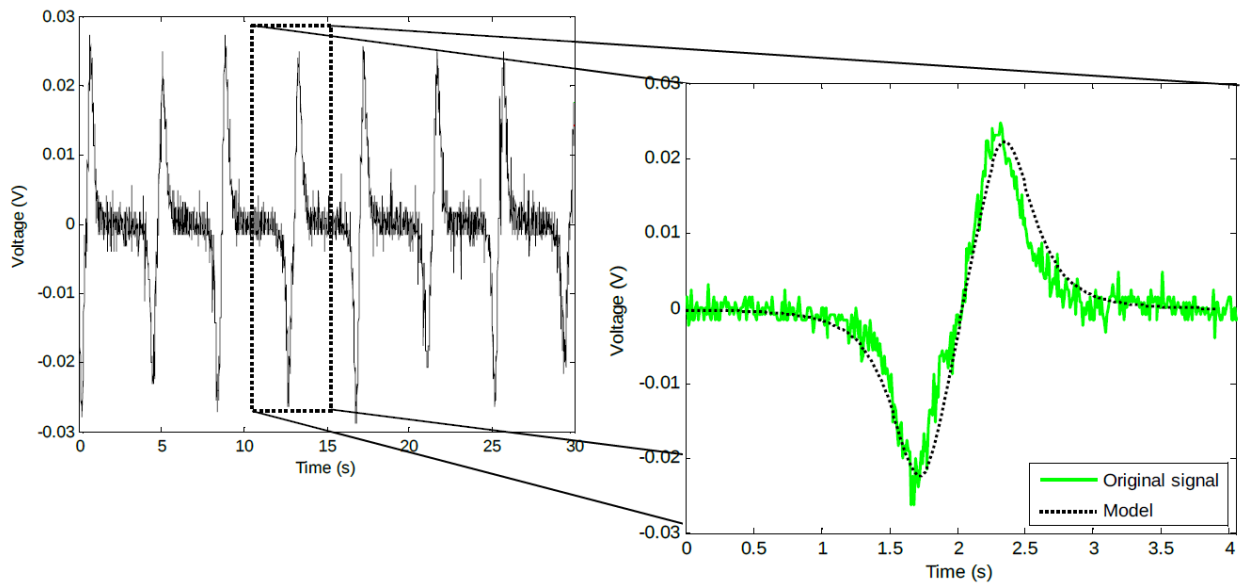


Figure 8 : enregistrement à l'oscilloscope de la tension $e(t)$ sur plusieurs cycles.

À droite, zoom sur un passage de l'aimant. La courbe "model" est issue d'une modélisation similaire à celle développée dans la suite pour $e(t)$.

Remarque : il est normal que les durées sur cette figure diffèrent de celles calculées en I.3 et I.4 pour le cycle théorique, car ces dernières sont basées sur des hypothèses simplifiées (les frottements sont non négligeables, le départ du ballon se fait avant la fin des étapes de transfert thermique, etc.).

18. Expliquer la direction et le sens du champ $\vec{B}$ produit par la bobine.

19. Exprimer le flux Φ du champ $\vec{B}$ à travers la bobine de rayon a en fonction de z_r , a , N et K .

On suppose que l'aimant a atteint une vitesse constante v et que l'on peut écrire $z_r(t) = v \times |t|$ (en prenant pour $t = 0$ l'instant du passage au centre de la bobine).

20. Rappeler la loi de Faraday. En déduire que la force électromotrice $e(t)$ mesurée aux bornes de la bobine peut s'écrire :

$$e(t) = \frac{3NK\pi a^2}{(a^2 + v^2 t^2)^{5/2}} v^2 t$$

21. La bobine est modélisée par un circuit série avec une résistance R et d'inductance propre négligeable. Exprimer la puissance électrique, P_{elec} , reçue par cette résistance en fonction de e et de R .

22. Donner le nom de la loi qui implique qu'il y a, en retour, une force exercée par la bobine sur l'aimant. Cette force est-elle motrice ou résistive ?

Il est ensuite possible, à partir de l'enregistrement de la tension $e(t)$ aux bornes de la bobine, de calculer l'énergie produite par un passage de l'aimant :

$$\mathcal{E} = \int \frac{e(t)^2}{R} dt$$

Cette intégration, menée sur un passage de l'aimant, donne $\mathcal{E} = 28 \mu\text{J}$.

23. En s'appuyant sur la **Figure 8**, donner une estimation de la puissance électrique moyenne, P_e , produite par ce moteur thermogravitationnel.

24. Comment peut-on la relier au travail, W , reçu au cours du cycle de la partie I.1 ?

I.6 Profil de température dans l'eau

La colonne d'eau relie les sources chaude et froide et il y a, de ce fait, un inévitable transfert thermique d'une source à l'autre. C'est pourquoi cette sous-partie étudie le profil de température $T_e(z)$ dans l'eau.

L'axe z est comme sur la **Figure 9** (page suivante). On mesure $T_c = T_e(z = h) = 58^\circ\text{C}$ et $T_f = T_e(z = 0) = 56^\circ\text{C}$.

Dans une approche simplifiée, on suppose le régime stationnaire atteint et l'eau immobile. On néglige les pertes thermiques à travers les parois latérales de la colonne.

On note $\vec{j}_q$ le vecteur densité de flux thermique, considéré uniforme, ne dépendant pas de z . On donne la conductivité thermique de l'eau : $\lambda = 0,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La colonne d'eau est de hauteur $h = 0,5 \text{ m}$ et de section $S = 50 \text{ cm}^2$.

25. A l'aide d'un bilan sur un volume compris entre les profondeurs z et $z + dz$ pendant un temps dt , *démontrer* l'équation de la diffusion thermique dans le cas général sous la forme :

$$\frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T_e}{\partial t}$$

avec D un coefficient dont on explicitera l'expression en fonction de constantes utiles.

26. En déduire l'expression de l'équation de diffusion thermique dans le cadre d'un régime stationnaire et l'expression de la température dans l'eau, $T_e(z)$, en fonction de z et des données du problème.
27. Exprimer le flux thermique Φ_q à travers une section droite de la colonne d'eau en fonction des données du problème.
28. Faire l'application numérique pour Φ_q . Commenter son signe. Comparer à la puissance électrique récupérée dans la réalisation expérimentale du cycle (partie I.5 : $P_e \approx 7 \mu\text{W}$), et commenter.
29. Citer le mode de transport de l'énergie thermique qui fait qu'en réalité, ce flux est encore plus grand que ce qui vient d'être calculé.

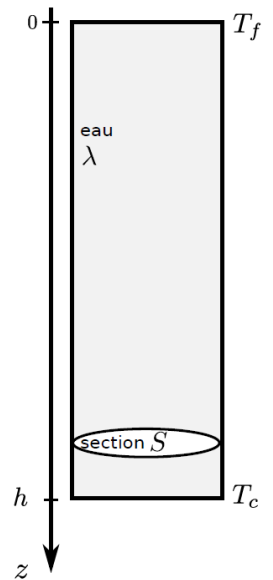


Figure 9 :
colonne d'eau

II Cycle en écoulement

Un cycle thermogravitationnel est aussi envisageable en système en écoulement. L'étape de compression, usuellement assurée par une pompe ou un compresseur, est alors réalisée par la descente du fluide dans une conduite sur plusieurs mètres de dénivelé, par exemple en passant du toit d'un immeuble à son sous-sol.

On envisage le cycle suivant, qui est également tracé dans la **Figure 10** :

- 1 → 2 : le fluide est à l'état liquide et descend dans une conduite. Il passe d'une altitude z_1 à une altitude $z_2 = z_1 - H$ inférieure.
- 2 → 3 : le fluide passe dans un évaporateur, où il reçoit un transfert thermique de la part d'une source externe (chauffage solaire par exemple).
- 3 → 4 : le fluide se détend dans une turbine.
- 4 → 5 : le fluide remonte dans une conduite jusqu'à l'altitude de départ.
- 5 → 1 : le fluide cède un transfert thermique au milieu extérieur en passant dans le condenseur.

Les seules parties mobiles sont dans la turbine. On supposera les transformations 1 → 2, 3 → 4 et 4 → 5 adiabatiques.

Le débit massique du fluide est $D_m = 0,5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le fluide est du R123, il est différent de celui utilisé dans la partie I. Sa masse volumique à l'état liquide est notée $\rho_{\text{R123}} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

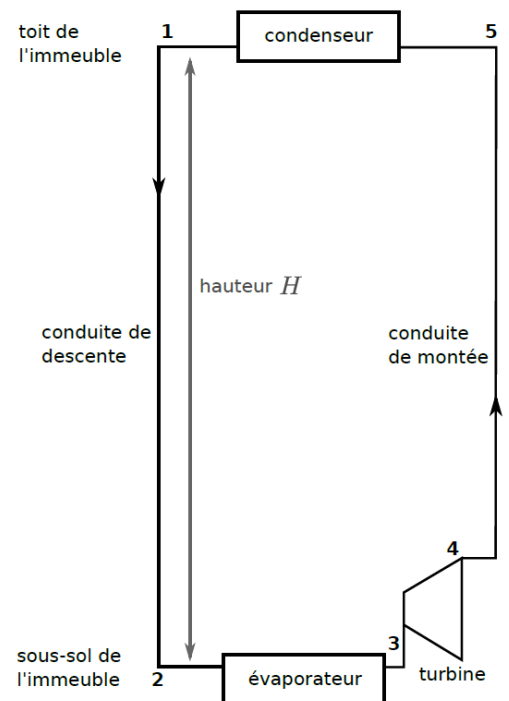


Figure 10 : schéma de principe du cycle

Étude de la compression

Lors de la transformation 1 → 2, le fluide est liquide et l'écoulement peut en bonne approximation être considéré comme parfait, stationnaire et incompressible. La conduite est de section constante.

30. Montrer que la vitesse est constante le long de l'écoulement.
31. En s'appuyant sur les propriétés de cet écoulement, déterminer, en le justifiant, une relation entre la différence $p_2 - p_1$ de pression entre les points 1 et 2, la hauteur H , la constante g et de sa masse volumique.
32. À l'aide du diagramme $p - h$ en **Figure 11 (Annexe 1)**, estimer la valeur de la hauteur H dans le cycle envisagé.

Étude de la turbine

33. À l'aide du cycle tracé dans le diagramme (**Figure 11 - Annexe 1**), exprimer puis calculer le travail indiqué massique $w_{i,34}$ reçu par le fluide lors de la détente dans la turbine.

34. En déduire alors la puissance, $P_{\text{méca}}$, reçue par la turbine.

Rendement du cycle

35. **Question ouverte** : estimer la valeur du rendement, $\eta_{\text{réel}}$, du cycle décrit sur la **Figure 11 - Annexe 1**.

PROBLEME 2 – EXTRACTION ET TRANSFORMATION DE L'URANIUM

Données pour tout le problème

Nombre d'Avogadro : $N_A \approx 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Constante de Faraday : $F \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits (constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$ à 298 K
Produit ionique de l'eau à 298 : $K_e = 10^{-14}$	Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

Potentiels standards d'oxydo-réduction à pH = 0 et à 298 K :

	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{UO}_{2(\text{aq})}^{2+}/\text{U}_{(\text{aq})}^{4+}$	$\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$E^0(\text{V})$	0,77	0,36	0,00	1,23

Grandeurs thermodynamiques considérées comme indépendantes de la température :

	$\text{UO}_{2(\text{s})}$	$\text{UF}_{4(\text{s})}$	$\text{HF}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{MgF}_{2(\text{s})}$	$\text{Mg}_{(\text{s})}$	$\text{U}_{(\text{s})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1100	-1900	-270	-240	-1100		
$S_m^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	80	150	170	190			
$C_{p,m}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$		116			62	25	26
Température de fusion (K)						923	1405

Aides aux calculs

$\sqrt{2} = 1,4$	$\sqrt{3} = 1,7$	$\sqrt{5} = 2,2$
------------------	------------------	------------------

L'uranium est un élément radioactif naturel utilisé dans les différents combustibles de l'industrie nucléaire. La préparation de ces combustibles est une problématique sans cesse renouvelée car elle nécessite de nombreuses étapes coûteuses d'un point de vue énergétique. On se propose dans ce sujet d'étudier certaines de ces étapes permettant l'obtention d'un des combustibles majoritairement utilisés actuellement, l'oxyde d'uranium (IV) dit « enrichi ».

A – Concentration des minerais

L'extraction de l'uranium se base sur les propriétés oxydo-réductrices des oxydes d'uranium. Le but de l'étape étudiée ici est d'extraire l'uranium présent dans les minerais en le solubilisant sous forme d'ions en solution aqueuse.

On donne en **ANNEXE 1** le diagramme potentiel-pH à 25 °C pour $0 < \text{pH} < 4$, relatif aux espèces suivantes :

$\text{U}_{(\text{s})}$, $\text{U}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{U}_{(\text{aq})}^{4+}$, $\text{UO}_{2(\text{aq})}^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Par convention de frontière, les concentrations des espèces dissoutes contenant de l'uranium seront prises égales à $C_t = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

36. Identifier en justifiant les espèces *A, B, C, D, E* et *F* dont les domaines de prédominance ou d'existence sont représentés en **Annexe 2**.

37. Déduire du diagramme le produit de solubilité K_s de $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

38. Déterminer la valeur de la pente de la frontière entre *A* et *F*.

Le minerai, qui peut être assimilé à un mélange de $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et de $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$, est attaqué par une solution de fer (III) (ions Fe^{3+}) à **pH = 1**.

39. Sur l'**Annexe 2**, la frontière entre les domaines de prédominance de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est tracée en pointillés. Expliciter, sur votre copie, la valeur de la frontière et indiquer quel domaine de prédominance se situe au-dessus et en dessous de cette frontière.

40. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout de la solution de fer (III) sur le minerai.

B - Etude thermodynamique de l'obtention de tétrafluorouranium

Une des étapes de transformation de l'uranium est l'obtention d'un composé fluoré à partir d'uranite. Cette réaction peut se traduire par le bilan suivant :



À l'état initial, on place dans le réacteur initialement vide à 500°C, $\text{HF}_{(g)}$ et $\text{UO}_{2(s)}$ (celui-ci étant introduit en excès par rapport à $\text{HF}_{(g)}$).

41. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K, $\Delta_r H_1^0(298)$. Commenter la valeur.

42. Calculer et commenter le signe de l'entropie standard de la réaction à 298 K, $\Delta_r S_1^0(298)$.

43. La constante d'équilibre à 500 °C vaut $K_1^0(500) \approx 5 \cdot 10^2$. Expliciter la démarche réalisée pour obtenir ce résultat à partir des valeurs calculées lors des questions précédentes.

44. Discuter du choix de la température utilisée dans le processus industriel en considérant les aspects thermodynamique et cinétique de la réaction.

On appelle α le rapport entre la quantité de matière de $\text{HF}_{(g)}$ qui a réagi et la quantité de matière initiale de $\text{HF}_{(g)}$ notée n_0 , soit $\alpha = 4\xi/n_0$.

45. Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction. Compléter l'état initial puis l'état intermédiaire en fonction de ξ , puis de α .

On note α_{eq} le rapport à l'équilibre, associée à l'avancement ξ_{eq} .

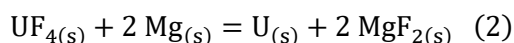
46. Montrer la relation suivante entre la constante d'équilibre K_1^0 , la valeur de α à l'équilibre α_{eq} et la pression totale P_T dans l'enceinte :

$$K_1^0 = \frac{(\alpha_{\text{eq}} (2 - \alpha_{\text{eq}}))^2}{16 (1 - \alpha_{\text{eq}})^4} \left(\frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

47. Déterminer la pression totale du réacteur P_T pour que la valeur de α_{eq} soit égale à 0,9 lorsque l'équilibre est atteint à 500 °C.

48. Prévoir l'évolution de α lorsque la pression totale dans le réacteur est augmentée, la température restant constante.

L'étape suivante amenant à l'obtention d'uranium métallique consiste en une réaction, supposée totale, de magnésiothermie. Cette réaction est réalisée dans un réacteur adiabatique. Le tétrafluorure d'uranium réagit, e proportions stœchiométriques, avec le magnésium selon la réaction :



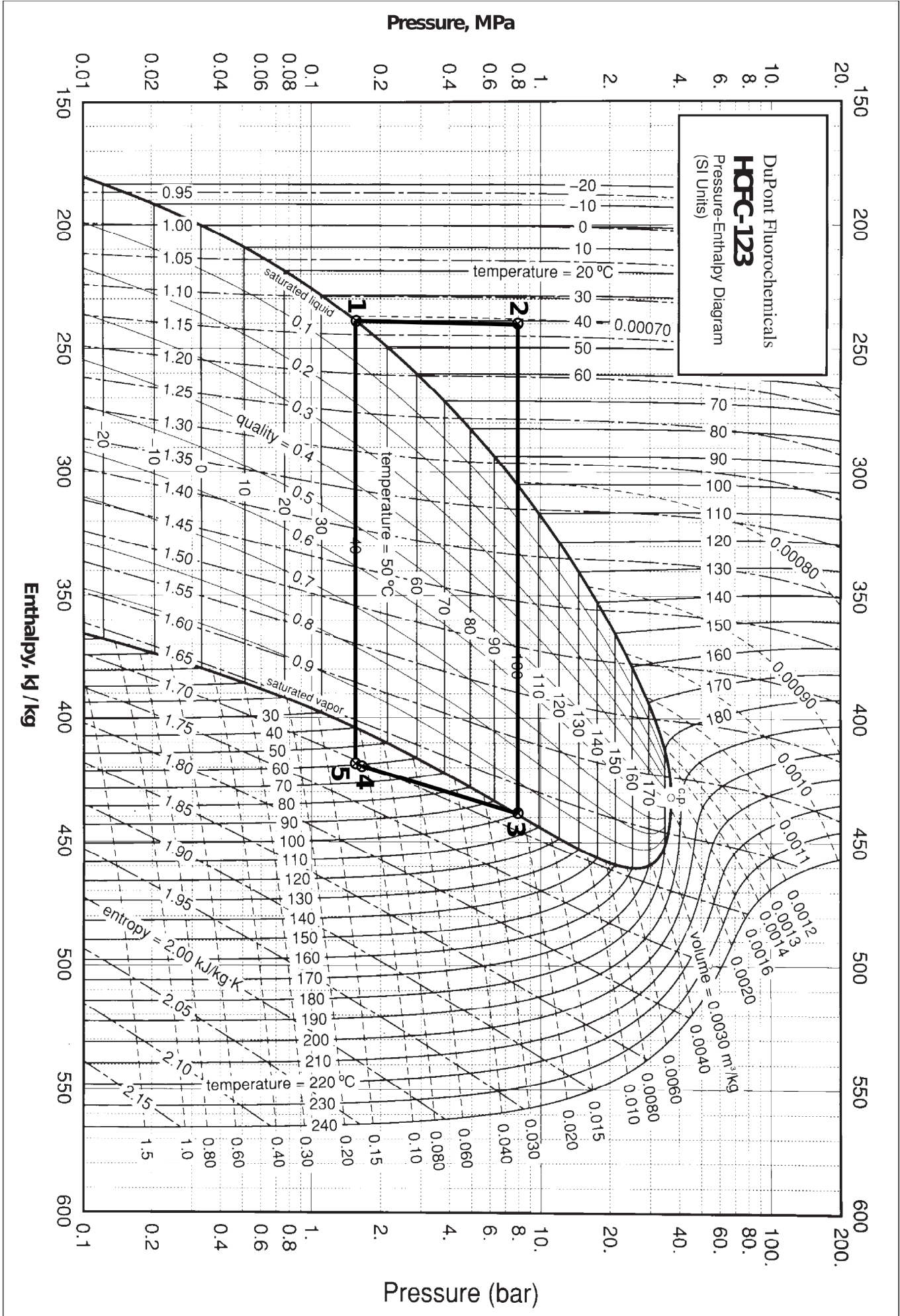
49. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K, $\Delta_r H_2^0(298)$. On justifiera la valeur des enthalpies standards de formation du magnésium et de l'uranium solide.

50. Par une décomposition de la transformation en deux transformations bien choisies que l'on explicitera, calculer, en détaillant les étapes, la température finale maximale atteinte, T_f , aussi appelée température de flamme. On suppose qu'il n'y a pas de changement d'état et que la température initiale est de 298 K.

51. En observant les températures de fusion du magnésium et de l'uranium, expliquer ce qu'il faudrait changer dans votre raisonnement. On ne s'attend pas à un nouveau calcul de la température de flamme.

FIN DU SUJET

Annexe 1 - Figure 11 : diagramme pression p - enthalpie massique h pour le fluide R123, et tracé du cycle thermogravitationnel envisagé.



NOM :

Droite en pointillée = frontière entre les domaines de prédominance de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$

