

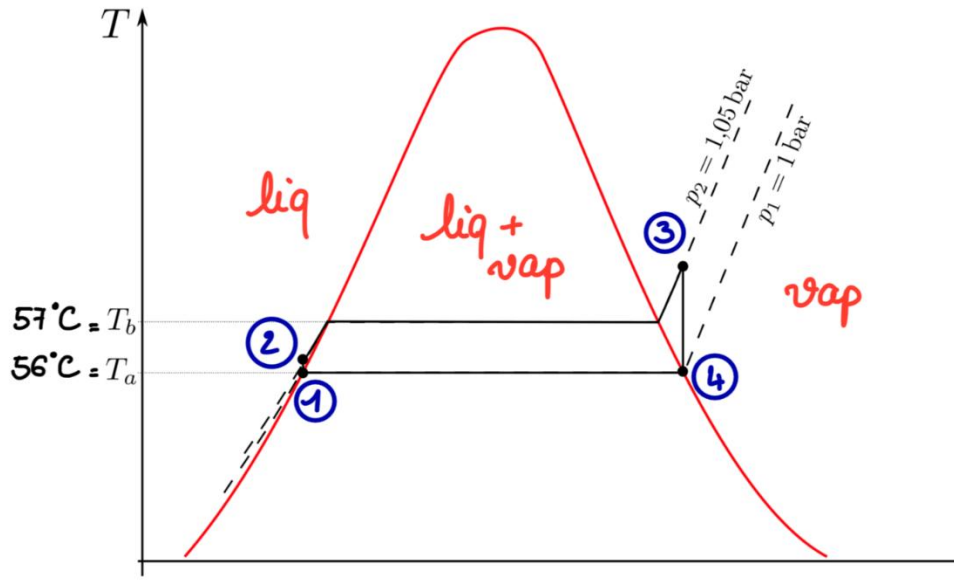
CONCOURS BLANC COMMUN 2026

CORRIGE

PROBLEME 1 - CYCLE THERMOGRAVITATIONNEL

I Cycle en système fermé

I.1 Description du cycle

1.	$m = \rho_{\text{liq}} \times V_1 = 1,7 \times 80 \cdot 10^{-6} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ kg} = 0,14 \text{ g}$	2	2
2.	 D'après l'énoncé (températures correspondantes aux pressions de vapeur saturante) : $T_a = 56^\circ\text{C}$ et $T_b = 57^\circ\text{C}$.	2	2
3.	Placement des points 1, 2, 3, 4 : voir ci-dessus. Parcours du cycle en sens horaire : cycle moteur	1 1	2
4.	Lors de la transformation $4 \rightarrow 1$ il y a une liquéfaction totale du système à T_a (toute la masse passe de l'état vapeur à l'état liquide). Puisque la transformation est isobare, on peut écrire : $Q_f = \Delta H_{41} = m \times \Delta h_{\text{liq}}(T_a) = -m \times \Delta h_{\text{vap}}(T_a)$ Application numérique : $Q_f = -0,14 \times 100 = -14 \text{ J}$	1 2 1	4
5.	Le fluide est au contact de la source chaude lors de la transformation $2 \rightarrow 3$. Cette transformation étant isobare, le premier principe s'écrit : $Q_c = \Delta H_{23}$ Cette transformation peut être découpée en trois morceaux (puisque H est fonction d'état) : - le système à l'état liquide passe de T_2 à T_b (réchauffement d'un liquide) : $\Delta H_1 = m c_{\text{liq}}(T_b - T_2)$ - le système est vaporisé en totalité à T_b : $\Delta H_2 = m \Delta h_{\text{vap}}$ - le système à l'état de vapeur passe de T_b à T_3 (réchauffement d'un gaz) : $\Delta H_3 = m c_{\text{p,gaz}}(T_3 - T_b)$ On en déduit : $\Delta H_{23} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, soit : $Q_c = m[c_{\text{liq}}(T_b - T_2) + \Delta h_{\text{vap}} + c_{\text{p,gaz}}(T_3 - T_b)]$	1 1 1 1 1 1 1	7
6.	Le rendement est défini comme la grandeur valorisable sur la grandeur coûteuse. Pour une machine motrice on a donc : $\eta_{\text{cycle}} = \left \frac{W}{Q_c} \right = -\frac{W}{Q_c}$ D'après le 1 ^{er} principe appliqué au système décrivant le cycle : $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_c + Q_f$. Soit : $\eta_{\text{cycle}} = -\frac{(-Q_c - Q_f)}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$	 1 1 2	4
7.	D'après le 2 nd principe appliqué au système décrivant le cycle : $\Delta S_{\text{cycle}} = S_c + S_e = 0$	1	6

	Avec $S_c = 0$ pour un cycle réversible et $S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$, soit :	2	
	$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \Leftrightarrow \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$	1	
	On en déduit :	1	
	$\eta_{\text{rèv}} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$	1	
	On remarque $\eta_{\text{rèv}} > \eta_{\text{cycle}}$: le cycle modélisé décrit ici n'est donc pas réversible . Les sources d'irréversibilité peuvent provenir notamment de la transformation $2 \rightarrow 3$ dont les transferts thermiques se font sans être à la température de la source.	1	
TOTAL		27	

I.2 Profil de pression dans l'eau

8.	Loi fondamentale de la statique dans l'eau (pour un axe descendant) :	1	4
	$\frac{dp}{dz} = +\rho_e g$	1	
	Ici on considère le liquide incompressible $\rho_e = \text{cste}$, on en déduit en intégrant :	1	
	$\int_{p(0)}^{p(z)} dp = \rho_e g \int_0^z dz \Rightarrow p(z) - p(0) = \rho_e g z \Leftrightarrow p(z) = p_1 + \rho_e g z$	1	
9.	A $z = h$, $p(h) = p_2$ soit :	1	3
	$p_2 = p_1 + \rho_e g h \Leftrightarrow h = \frac{p_2 - p_1}{\rho_e g} = \frac{(1,05 - 1,00) \cdot 10^5}{1,0 \cdot 10^3 \times 10} = 0,05 \cdot 10 = 0,5 \text{ m} = \mathbf{50 \text{ cm}}$	2	
TOTAL		7	

I.3 Descente du ballon

10.	Système étudié : {ballon rempli de liquide de masse $m = \rho_b V_b$ } (la masse de la membrane est négligée)	1	5
	Référentiel du laboratoire supposé galiléen		
	Bilan des forces :		
	- Poids $\vec{P} = m\vec{g} = m g \vec{e}_z = \rho_b V_b g \vec{e}_z$ - Poussée d'Archimède : $\vec{F} = -\rho_e V_b \vec{g} = \vec{F} = -\rho_e V_b g \vec{e}_z$	1	
	2 ^{de} loi de Newton :		
	$m \vec{a} = \Sigma \vec{F} \Rightarrow \text{en projection sur } \vec{e}_z : m \ddot{z} = \rho_b V_b g \vec{e}_z - \rho_e V_b g \vec{e}_z$	2	
	$\Leftrightarrow \ddot{z} = \frac{\rho_b V_b g - \rho_e V_b g}{m} = \frac{\rho_b V_b g - \rho_e V_b g}{\rho_b V_b} = g \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_b} \right) \Leftrightarrow \ddot{z} = g \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_b} \right) = g'$	1	
11.	En intégrant une fois : $\dot{z} = g' t + K$	1	6
	Or à $t = 0$, le ballon est lâché avec une vitesse nulle soit $K = 0$.		
	En intégrant une seconde fois : $z(t) = \frac{1}{2} g' t^2 + K'$	1	
	Or à $t = 0$, le ballon est lâché depuis $z = 0$ soit $K' = 0$. On en déduit :		
	$z(t) = \frac{1}{2} g' t^2$	1	
	Le ballon atteint la hauteur h au bout d'une durée Δt :		
	$h = \frac{1}{2} g' (\Delta t)^2 \Leftrightarrow \Delta t = \sqrt{\frac{2h}{g'}}$	2	
	Application numérique :		

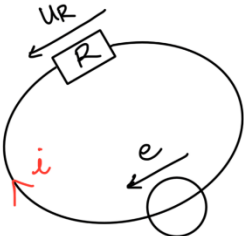
	$\Delta t = \sqrt{\frac{2h}{g'}} = \sqrt{\frac{2 \times 0,5}{4}} = \sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ s}$	1	
TOTAL		11	

I.4 Montée du ballon

12.	La Loi de Laplace s'applique à un gaz parfait qui subit une transformation adiabatique et réversible . On peut écrire : $p_b V_b^\gamma = p_4 V_4^\gamma$	2 1	3
13.	Lors de l'ascension, le ballon monte, la pression diminue donc le volume du ballon augmente pour garder le produit constant. Si le volume augmente, la poussée d'Archimède augmente mais pas le poids (la masse reste constante). Comme elle est dirigée vers le haut, le mouvement est accélééré vers le haut.	1 2	3
14.	$p_b V_b^\gamma = p_4 V_4^\gamma \Leftrightarrow p_b \left(\frac{m}{\rho_b}\right)^\gamma = p_4 \left(\frac{m}{\rho_4}\right)^\gamma \Leftrightarrow \frac{m}{\rho_b} = \frac{m}{\rho_4} \left(\frac{p_4}{p_b}\right)^{1/\gamma}$ $\Leftrightarrow \rho_b = \rho_4 \left(\frac{p_b}{p_4}\right)^{1/\gamma}$	1 1	2
15.	En remplaçant l'expression de la pression p_B par $p_b = p_4 + \rho_e g z$: $\rho_b = \rho_4 \left(\frac{p_4 + \rho_e g z}{p_4}\right)^{1/\gamma} = \rho_4 \left(1 + \frac{\rho_e g z}{p_4}\right)^{1/\gamma}$ Dans l'hypothèse $\rho_e g z \ll p_4$ puisque $p_4 = 10^5$ et $\rho_e g z \sim 0,5 \cdot 10^4$ au maximum, soit : $\rho_b = \rho_4 \left(1 + \frac{1}{\gamma} \frac{\rho_e g z}{p_4}\right) = \rho_4 \left(1 + \frac{z}{H}\right) \text{ avec } H = \frac{\gamma p_4}{\rho_e g}$	1 1 1	3
16.	Par identification, H est en mètre (m). Application numérique : $H = \frac{1,03 \times 1 \cdot 10^5}{10^3 \times 10} = 10,3 \text{ m}$ On a bien $z < h \ll H$. Le développement limité est justifié.	1 1 1	3
17.	La fonction $z(t)$ en lignes 19/20 représente la profondeur en fonction du temps. Pour trouver le temps de montée, il faut trouver quand la profondeur devient nulle, soit : $z(t)=0$ On peut pour cela utiliser une méthode de recherche par dichotomie, comme cela est fait à partir de la ligne 32. On commence par poser 2 bornes pour le temps dont on sait qu'elles encadrent le temps recherché. Puis, on sépare l'intervalle en 2 et on teste si le produit de la profondeur en ces 2 temps est positif ou négatif. Si il est positif, on garde la valeur de temps inférieure, si il est négatif, la valeur de temps supérieure. L'algorithme converge lorsque l'intervalle s'est réduit à la valeur de epsilon. On trouve ainsi $\Delta t' = 0,036 \text{ s}$ ce qui est cohérent avec la Figure 6.	1 1 3	5
TOTAL		19	

I.5 Réalisation expérimentale du cycle

18.	Le plan contenant la spire est un plan de symétrie des courants, le champ $\vec{B}$ y est donc orthogonal. Ou tous les plans contenant l'axe de la spire sont des plans d'antisymétrie des courants, le champ $\vec{B}$ est donc dirigé selon l'intersection de ces plans. Le vecteur $\vec{B}$ est porté par le vecteur $\vec{e}_z$. D'après la règle de la main droite, il est dirigé vers le bas donc selon $+\vec{e}_z$.	2 (2) 2	4
19.	Flux de $\vec{B}$ (pour $\vec{B}$ uniforme sur la surface de la bobine, de N spires) :		2

	$\Phi = \vec{B} \cdot N\vec{S} = \frac{K}{(a^2 + z_r^2(t))^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_z \cdot N\pi a^2 \vec{e}_z = \frac{K \cdot N\pi a^2}{(a^2 + z_r^2(t))^{\frac{3}{2}}}$	2	
20.	Loi de Faraday : $e = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(K \cdot N\pi a^2 \cdot (a^2 + v^2 t^2)^{-\frac{3}{2}} \right) = -KN\pi a^2 \times -\frac{3}{2} \times (a^2 + v^2 t^2)^{-\frac{3}{2}-1} \times 2v^2 t$ $e = 3KN\pi a^2 z_r(t) \cdot (a^2 + z_r^2(t))^{-\frac{5}{2}} = \frac{3KN\pi a^2 v^2 t}{(a^2 + v^2 t^2)^{\frac{5}{2}}} \text{ CQFD}$	1 2	3
21.	Schéma équivalent :  Puissance électrique : $P_{\text{élec}} = e \cdot i \text{ et } e = u_R = Ri \Rightarrow P_{\text{élec}} = \frac{e^2}{R}$	1 2	3
22.	La loi de Lenz : « les effets s'opposent aux causes ». L'induction tend par ses conséquences à s'opposer à la cause qui lui a donné naissance. La force exercée sur l'aimant est résistive .	2 1	3
23.	On lit sur la figure 8 qu'un passage de l'aimant correspond à un temps de $T = 4 \text{ s}$.	1 2	3
24.	Si on considère une conversion d'énergie mécanique à électrique sans perte, on a : $P_e + P_L = 0$ Avec P_L représentant la puissance des forces de Laplace appliquées à l'aimant. Or, cet aimant est attaché au ballon et si on peut considérer sa masse négligeable devant celle du ballon, on peut donc supposer qu'il décrit le cycle (mécanique) présenté en Figure 2. Ainsi, il reçoit le travail mécanique W qui est produit sur un cycle, que l'on peut relier à P_L par : $P_L = \frac{W}{T} = -P_e$	1 1 1	3
TOTAL		21	

I.6 Profil de température dans l'eau

25.	En appliquant le premier principe pendant un temps dt élémentaire à la transformation monobare d'un volume élémentaire d'eau compris entre les deux plans de cotes z et $z + dz$: $H(t + dt) - H(t) = \delta Q_{\text{entrant}} - \delta Q_{\text{sortant}} = \Phi_q(z) dt - \Phi_q(z + dz) dt$ $H(t + dt) - H(t) = j_q(z) S dt - j_q(z + dz) S dt = -\left(j_q(z + dz) - j_q(z)\right) S dt$ Remarque : H ou U puisque l'eau est une phase condensée. De plus, pour une phase condensée : $H(t + dt) - H(t) = C_e dT = \rho_e c_e S dz dT$ Alors : $-\frac{\left(j_q(z + dz) - j_q(z)\right)}{dz} = -\frac{\partial j_q}{\partial z} = \rho_e c_e \frac{\partial T}{\partial t}$ Le transfert thermique se fait par conduction, on utilise donc la loi de Fourier :	1 1 1 1 1 1	8
-----	---	----------------------------	---

	$\vec{j}_q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) = -\lambda \frac{\partial T_e(z)}{\partial z}$ Soit finalement : $\lambda \frac{\partial^2 T_e(z)}{\partial z^2} = \rho_e c_e \frac{\partial T}{\partial t}$ $\frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T_e}{\partial t} \text{ avec } D = \frac{\lambda}{\rho_e c_e}$	1	
26.	Dans le cas d'un régime stationnaire : $\frac{\partial T_e}{\partial t} = 0 \Rightarrow \text{L'équation de la chaleur devient : } \frac{\partial^2 T_e(z)}{\partial z^2} = 0$ $\Leftrightarrow T_e(z) = Az + B$ Avec $T_e(0) = T_f \Rightarrow B = T_f$ Et $T_e(h) = T_c \Rightarrow T_c = Ah + T_f \Leftrightarrow A = \frac{T_c - T_f}{h}$ On en déduit : $T_e(z) = \left(\frac{T_c - T_f}{h}\right)z + T_f$	2 1 1 1	5
27.	Flux thermique : $\Phi_q = \vec{j}_q \cdot \vec{S} = -\lambda S \overrightarrow{\text{grad}}(T) = -\lambda S \frac{\partial T_e(z)}{\partial z} = -\lambda S \cdot A = -\lambda S \left(\frac{T_c - T_f}{h}\right) = \lambda S \left(\frac{T_f - T_c}{h}\right)$	3	3
28.	Application numérique : $\Phi_q = 0,6 \times 50 \cdot 10^{-4} \times \left(-\frac{2}{0,5}\right) = -6 \times 2 \cdot 10^{-3} \text{ W} = \mathbf{-12 \text{ mW}}$ Densité de flux thermique $\vec{j}_q$ orientée des températures les plus élevées vers les plus faibles, donc ici selon $-\vec{e}_z$. Φ_q est donc négatif (flux qui se fait dans le sens inverse). On remarque Φ_q environ 2000 fois plus grand que P_e. On peut calculer un rendement : $\eta = P_e / \Phi_q \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Qui correspond à un rendement faible comme attendu.	1 1 1 1	4
29.	En réalité, il faut prendre en compte la convection (transfert thermique dans les fluides).	1	1
TOTAL		21	

II Cycle en écoulement

30.	En régime stationnaire avec un fluide incompressible, le débit volumique se conserve. Le fluide étant parfait, la vitesse est uniforme sur une section de la conduite. $D_v = \text{cste} = S \times v$ Ici la conduite est de section constante, on en déduit $v = \text{cste}$.	2 1 1 1	5
31.	L'écoulement est considéré parfait, stationnaire et incompressible. En utilisant la relation de Bernoulli le long d'une ligne de courant entre l'entrée (1) et la sortie (2), on peut écrire : $\frac{p_2}{\rho_{R123}} + \frac{1}{2} v_2^2 + g z_2 = \frac{p_1}{\rho_{R123}} + \frac{1}{2} v_1^2 + g z_1$ Avec $z_2 = z_1 - H$ et $v_1 = v_2$: $p_2 - p_1 = \rho_{R123} g H$	2 1 1	4
32.	Sur le diagramme, on lit la valeur de la pression $p_1 = 0,16 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ et $p_2 = 0,8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ $H = \frac{p_1 - p_2}{\rho_{R123} g} = \frac{0,8 - 0,16}{1,4 \cdot 10^3 \times 10} \cdot 10^6 = \frac{0,64}{1,4} \cdot 10^2 \approx 45 \text{ m}$	1	2

		1	
33.	La détente dans la turbine : transformation $3 \rightarrow 4$, supposée adiabatique. Le premier principe « industriel » s'écrit : $\Delta h_{3,4} + \Delta e_{c,34} + \Delta e_{p,34} = w_{i,34} + q_{34}$ Dans la turbine d'après le schéma, on peut négliger les variations d'énergie potentielle (points 3 et 4 à la même hauteur), et on a montré que la vitesse est constante le long de l'écoulement donc on peut également négliger les variations d'énergie cinétique. Le premier principe devient : $\Delta h_{3,4} = w_{i,34} = h_4 - h_3$ On lit sur le diagramme : $h_3 = 440 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } h_4 = 420 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ Soit finalement : $w_{i,34} = -20 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	1 1 1 1 1 1	6
34.	On en déduit la puissance méca : $P_{\text{méca}} = w_{i,34} \times D_m = -20 \cdot 10^3 \times 0,5 = -10 \text{ kW}$	2	2
35.	Rendement du moteur : $\eta = -\frac{w}{q_c} = -\frac{w_{i,34}}{q_{23}}$ En appliquant le premier principe « industriel » sur la transformation $2 \rightarrow 3$ $\Delta h_{2,3} + \Delta e_{c,23} + \Delta e_{p,23} = w_{i,23} + q_{23}$ Dans la turbine d'après le schéma, on peut négliger les variations d'énergie potentielle (points 2 et 3 à la même hauteur), et on a montré que la vitesse est constante le long de l'écoulement donc on peut également négliger les variations d'énergie cinétique. Il n'y a pas de partie mobile dans cet élément (uniquement sur 3-4) : Le premier principe devient : $\Delta h_{2,3} = q_{23} = h_3 - h_2$ On lit sur le diagramme : $h_3 = 440 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } h_2 = 240 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ Soit finalement : $q_{23} = 200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ On en déduit le rendement : $\eta = \frac{20}{200} = 10\%$	1 1 1 1 1 1 1	7
TOTAL		26	

PROBLEME 2 – EXTRACTION ET TRANSFORMATION DE L'URANIUM

A – Concentration des minerais

36.	Les espèces considérées sont : $\text{U}_{(\text{s})}$, $\text{U}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{U}_{(\text{aq})}^{4+}$, $\text{UO}_2^{2+}{}_{(\text{aq})}$, $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$.					6	
	Déterminons le nombre d'oxydation de l'uranium dans chaque espèce (en prenant +I pour H et –II pour O).						
	$\text{U}_{(\text{s})}$	$\text{U}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{U}_{(\text{aq})}^{4+}$	$\text{UO}_2^{2+}{}_{(\text{aq})}$	$\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$		$\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$
	0	+III	+IV	+VI	+IV		+VI
			$x + 2 \times (-2) = 2$ $x = 6$	$x + 4 \times (-2 + 1) = 0$ $x = 4$	$x + 2 \times (-2) + 2 \times (-2 + 1) = 0$ $x = 6$	2	

	Pour les espèces au degré IV : $\underbrace{U_{(aq)}^{4+}}_{\text{acide}} + 4 H_2O = \underbrace{U(OH)_{4(s)}}_{\text{base}} + 4 H^+$ Pour les espèces au degré VI : $\underbrace{UO_2^{2+}}_{\text{acide}} + 2 H_2O = \underbrace{UO_2(OH)_{2(s)}}_{\text{base}} + 2 H^+$ On prévoit donc un diagramme schématique qui permet d'identifier les espèces : <table><tr><td>VI</td><td>$UO_2^{2+} = D$</td><td>$UO_2(OH)_{2(s)} = E$</td></tr><tr><td>IV</td><td>$U_{(aq)}^{4+} = C$</td><td>$U(OH)_{4(s)} = F$</td></tr><tr><td>III</td><td colspan="2">$U_{(aq)}^{3+} = B$</td></tr><tr><td>0</td><td colspan="2">$U_{(s)} = A$</td></tr><tr><td></td><td>Acides (bas pH)</td><td>Bases (haut pH)</td></tr></table>	VI	$UO_2^{2+} = D$	$UO_2(OH)_{2(s)} = E$	IV	$U_{(aq)}^{4+} = C$	$U(OH)_{4(s)} = F$	III	$U_{(aq)}^{3+} = B$		0	$U_{(s)} = A$			Acides (bas pH)	Bases (haut pH)	1	
VI	$UO_2^{2+} = D$	$UO_2(OH)_{2(s)} = E$																
IV	$U_{(aq)}^{4+} = C$	$U(OH)_{4(s)} = F$																
III	$U_{(aq)}^{3+} = B$																	
0	$U_{(s)} = A$																	
	Acides (bas pH)	Bases (haut pH)																
		1																
		2																
37.	$UO_2(OH)_{2(s)} = UO_2^{2+}_{(aq)} + 2 OH^{-}_{(aq)}$ A la frontière : $K_s = [UO_2^{2+}][OH^{-}]^2$ avec $[UO_2^{2+}] = C_t$ et $[OH^{-}] = K_e/[H_3O^{+}]$ On en déduit : $K_s = \frac{C_t K_e^2}{[H_3O^{+}]^2} = \frac{C_t K_e^2}{10^{-2pH}}$ Application numérique : $K_s = \frac{1 \cdot 10^{-28}}{10^{-5,2}} = 10^{-22,8}$	1 1 2 1 1	6															
38.	Frontière entre A et F : (en fait c'était entre C et D à l'origine) $U_{(s)} + 4 H_2O_{(l)} = U(OH)_{4(s)} + 4 H_{(aq)}^{+} + 4 e^{-}$ Loi de Nernst : $E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log([H^{+}]^4) = E^0 + 0,06 \log([H^{+}]) = E^0 \underbrace{-0,06}_{\text{pente}} \text{ pH}$ La pente de la frontière vaut -0,06 V/unité pH.	1 2 1	4															
39.	$Fe_{(aq)}^{3+} + e^{-} = Fe_{(aq)}^{2+}$ Loi de Nernst : $E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ Puisque $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ sur la frontière. La valeur de la frontière en pointillé correspond au potentiel standard du couple soit 0,77 V. Le domaine de prédominance de l'oxydant Fe³⁺_(aq) se trouve au-dessus de la frontière et donc Fe²⁺_(aq) en dessous.	1 2 1 1	5															
40.	Le minerai contient $UO_2(OH)_{2(s)}$ et de $U(OH)_{4(s)}$ soit les espèces E et F. Seule l'espèce F, $U(OH)_{4(s)}$, possède un domaine disjoint avec Fe^{3+} . Les deux demi-équations mises en jeu sont (à pH=1) : $(Fe_{(aq)}^{3+} + e^{-} = Fe_{(aq)}^{2+}) \times 2$	1	3															

	$\text{U(OH)}_{4(s)} = \text{UO}_2^{2+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{e}^-$ Equation bilan : $\text{U(OH)}_{4(s)} + 2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} = \text{UO}_2^{2+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ Aussi accepté : $\text{U(OH)}_{4(s)} = \text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ Equation bilan : $\text{U(OH)}_{4(s)} + 2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} = \text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	1	
		1	
TOTAL		24	

B - Etude thermodynamique de l'obtention de tétrafluorouranium

41.	Loi de Hess : $\Delta_r H_1^0(298) = -\Delta_f H^0(\text{UO}_{2(s)}) - 4 \Delta_f H^0(\text{HF}_{(g)}) + \Delta_f H^0(\text{UF}_{4(s)}) + 2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$ Application numérique : $\Delta_r H_1^0(298) = +1100 + 4 \times 270 - 1900 + 2 \times (-240) = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ On remarque $\Delta_r H_1^0 < 0$, la réaction est exothermique.	1 1 1 1	4
42.	De la même façon : $\Delta_r S^0(298) = -S_m^0(\text{UO}_{2(s)}) - 4 S_m^0(\text{HF}_{(g)}) + S_m^0(\text{UF}_{4(s)}) + 2 S_m^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$ Application numérique : $\Delta_r S^0(298) = -80 - 4 \times 170 + 150 + 2 \times 190 = -230 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ On remarque $\Delta_r S^0 < 0$: on pouvait s'y attendre car la réaction diminue le désordre (il y a moins de molécules de gaz du côté des produits que des réactifs).	1 1 1	3
43.	On peut écrire les relations : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0 \text{ et } \Delta_r G^0 = -RT \ln(K^0)$ On en déduit : $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}\right)$ Avec $\Delta_r H_1^0 = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^0 = -230 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = (500 + 273) = 773 \text{ K}$ Remarque : dans l'approximation d'Ellingham on peut reprendre les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à 298 K.	1 1 1 1	4
44.	D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ Ici $\Delta_r H^0 < 0$, soit $\frac{d \ln(K^0)}{dT} < 0$. On en déduit que K^0 est une fonction décroissante de la température (par propriété du logarithme). Ou : La réaction étant exothermique, elle est favorisée à basse température. La réaction est donc défavorisée à haute température. Ici l'industriel choisit une température de 500°C : il choisit donc de chauffer ce qui est défavorable d'un point de vue thermodynamique. Notons que $K^0 = 500$ à cette température, ce qui permet tout de même un bon rendement a priori. En revanche, chauffer permet d'accélérer la réaction (la température est un facteur cinétique).	1 1 1	3

45.	Tableau d'avancement : <table><tr><td></td><td>$\text{UO}_{2(s)} + 4 \text{HF}_{(g)} = \text{UF}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$</td><td>$n_{\text{tot,gaz}}$</td></tr><tr><td>$t = 0$</td><td>excès n_0</td><td>0 0 n_0</td></tr><tr><td>t</td><td>excès $n_0 - 4\xi$</td><td>ξ 2ξ $n_0 - 2\xi$</td></tr><tr><td></td><td>excès $n_0 - n_0\alpha$ $= n_0(1 - \alpha)$</td><td>$\frac{n_0\alpha}{4}$ $\frac{n_0\alpha}{2}$ $n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$</td></tr></table> Remarque : $\alpha = \frac{4\xi}{n_0} \Rightarrow \xi = \frac{n_0\alpha}{4}$		$\text{UO}_{2(s)} + 4 \text{HF}_{(g)} = \text{UF}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$	$t = 0$	excès n_0	0 0 n_0	t	excès $n_0 - 4\xi$	ξ 2ξ $n_0 - 2\xi$		excès $n_0 - n_0\alpha$ $= n_0(1 - \alpha)$	$\frac{n_0\alpha}{4}$ $\frac{n_0\alpha}{2}$ $n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$	1 1 2	4
	$\text{UO}_{2(s)} + 4 \text{HF}_{(g)} = \text{UF}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$													
$t = 0$	excès n_0	0 0 n_0													
t	excès $n_0 - 4\xi$	ξ 2ξ $n_0 - 2\xi$													
	excès $n_0 - n_0\alpha$ $= n_0(1 - \alpha)$	$\frac{n_0\alpha}{4}$ $\frac{n_0\alpha}{2}$ $n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$													
46.	A l'équilibre : $K_1^0 = Q_{r,\text{eq}} = \frac{1 \times \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)^2}{1 \times \left(\frac{P_{\text{HF}}}{P^0}\right)^4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_T^2}{n_{\text{tot,gaz}}^2 P^{02}} \times \frac{n_{\text{tot,gaz}}^4 P^{04}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_T^4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_{\text{HF}}^4} \times n_{\text{tot,gaz}}^2 \frac{P^{02}}{P_T^2}$ Que l'on remplace avec les expressions du tableau d'avancement : (avec $n_{\text{tot,gaz}} = n_0 - 2\xi = n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$) $K_1^0 = \left(\frac{n_0\alpha_{\text{eq}}}{2}\right)^2 \times \frac{n_0^2 \left(1 - \frac{\alpha_{\text{eq}}}{2}\right)^2}{n_0^4 (1 - \alpha_{\text{eq}})^4} \times \frac{P^{02}}{P_T^2} = \frac{\alpha_{\text{eq}}^2}{4} \times \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2 (2 - \alpha_{\text{eq}})^2}{(1 - \alpha_{\text{eq}})^4} \times \left(\frac{P^0}{P_T}\right)^2$ $= \frac{\alpha_{\text{eq}}^2}{16} \times \frac{(2 - \alpha_{\text{eq}})^2}{(1 - \alpha_{\text{eq}})^4} \times \left(\frac{P^0}{P_T}\right)^2 \Rightarrow K_1^0 = \frac{(\alpha_{\text{eq}} (2 - \alpha_{\text{eq}}))^2}{16 (1 - \alpha_{\text{eq}})^4} \left(\frac{P^0}{P_T}\right)^2$	2 1 2	2												
47.	$P_T = \frac{1}{\sqrt{K_1^0}} \frac{\alpha_{\text{eq}} (2 - \alpha_{\text{eq}})}{4 (1 - \alpha_{\text{eq}})^2} P^0 = \frac{1}{10\sqrt{5}} \frac{0,9 \times 1,1}{4 \times 0,01} = \frac{1}{22} \frac{9,9 \times 0,1}{4 \times 0,01} = \frac{1}{2,2} \frac{9,9 \times 0,1}{4 \times 0,1} = \frac{9}{8} \approx \mathbf{1,1 \text{ bar}}$	2	2												
48.	Dans l'expression du quotient réactionnel, si P_T augmente, le quotient réactionnel diminue. Q_r devient inférieur à K^0 . La réaction va donc évoluer dans le sens direct pour retrouver l'équilibre. Cette réaction est favorisée lorsque l'on augmente la pression .	1 1	2												
49.	Les enthalpies standards de formation du magnésium et de l'uranium solide sont nulles car ce sont des corps purs, simples , pris dans leur état standard de référence . En utilisant à nouveau la loi de Hess : $\Delta_r H_2^0(298) = -\Delta_f H^0(\text{UF}_{4(s)}) - 2 \Delta_f H^0(\text{Mg}_{(s)}) + \Delta_f H^0(\text{U}_{(s)}) + 2 \Delta_f H^0(\text{MgF}_{2(s)})$ $= +1900 - 2200 = \mathbf{-300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	1 1 1 1	4												
50.	La transformation est adiabatique : $Q = 0$. De plus, on peut supposer qu'elle est toujours monobare soit $Q = \Delta H_{\text{tot}} = 0$. L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut découper la transformation en deux transformations fictives : - La réaction chimique monotherme et monobare à $T = 298 \text{ K}$ libérant l'énergie $\Delta H' = \xi_f \times \Delta_r H_2^0$ - Le réchauffement des produits et réactifs restants : $\Delta H'' = \sum n_i C_{p,mi} (T_f - T)$ en notant T_f la température finale. La réaction étant totale et les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques, à l'état final on a : $n(\text{UF}_4) = 0 \quad ; \quad n(\text{Mg}) = 0 \quad ; \quad n(\text{U}) = \xi_f \quad ; \quad n(\text{MgF}_2) = 2 \xi_f$	1 1 1 1 1 1	10												

	On peut donc écrire : $\Delta H'' = \xi_f [C_{p,m}(U) + 2 C_{p,m}(MgF_2)](T_f - T_i)$ Bilan : $Q = \Delta H_{tot} = \Delta H' + \Delta H'' = 0$ $\Rightarrow \xi_f \times \Delta_r H_2^0 + \xi_f [C_{p,m}(U) + 2 C_{p,m}(MgF_2)](T_f - T_i) = 0$ $\Leftrightarrow T_f = T_i - \frac{\Delta_r H_2^0}{C_{p,m}(U) + 2 C_{p,m}(MgF_2)} = 298 - \frac{-300.10^3}{26 + 2 \times 62} = 298 + \frac{300 \cdot 10^3}{150} = 298 + 2 \cdot 10^3$ $T_f \approx 2298 \text{ K}$	1	
		1	
		1	
51.	On remarque que la température finale, sous ces hypothèses, est supérieure aux températures de fusion du magnésium et de l'uranium. L'approximation d'Ellingham n'est plus valable : on ne peut plus considérer $\Delta_r H_2^0$ constant dans l'intervalle de température considéré. Il faudrait prendre en compte l'énergie de changement d'état de ces composés dans le bilan.	1	3
		1	
		1	
TOTAL		44	

Total physique : 132 (2/3)

Total chimie : 67 (1/3)

Total : 199 pts