

## CCP Physique 2 PSI 2004 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Nicolas Agenet (ENS Ulm) et Aurélien Fraisse (Université de Princeton) ; il a été relu par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE), Olivier Frantz (Professeur agrégé), Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Jean-Julien Fleck (ENS Ulm).

---

Le problème de **chimie** de cette épreuve traite du combustible ainsi que des procédés utilisés dans l'industrie électronucléaire.

- L'étude du combustible fait surtout appel à la construction et à l'interprétation de diagrammes d'Ellingham. L'étude de la stabilité des oxydes d'uranium en présence de dihydrogène en est la finalité.
- On étudie ensuite la gaine, faite de zirconium, qui contient le combustible. C'est l'occasion de construire et d'interpréter le diagramme potentiel-pH de cet élément, ce qui permet d'étudier les conditions nécessaires pour obtenir sa corrosion ou sa passivation. Les courbes intensité-potentiel correspondant à ces processus sont alors abordées.
- On s'intéresse enfin brièvement à la chimie des solutions avec l'étude de l'eau de refroidissement, qui contient un acide faible.

Le problème de **physique** se compose de trois parties totalement indépendantes mais ayant toutes pour sujet l'étude de différents types de moteurs sous plusieurs aspects. Il reste proche du cours même s'il est par endroits calculatoire.

- La première partie propose l'étude thermodynamique d'un modèle de moteur d'automobile à explosion, dont le fonctionnement est assimilé à un cycle de Beau de Rochas. Il s'agit pour l'essentiel, sous un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, de calculer de quelle manière évoluent les paramètres thermodynamiques au cours de transformations isentropiques et isochores, puis d'étudier la puissance fournie par le cycle.
- Un modèle de moteur à courant continu commandé par un hacheur est l'objet de la deuxième partie. Il s'agit d'une application directe des relations de conversion électromécanique, suivie de calculs d'électrocinétique qui se ramènent pour l'essentiel à l'étude de circuits de type RL.
- Enfin, on considère dans la troisième partie un moteur synchrone dont on étudie le stator d'un point de vue électrocinétique, puis l'entraînement du rotor par quelques calculs de mécanique.

## INDICATIONS

### Chimie

- 1  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  est un composé ionique.
- 2 À quel degré d'oxydation peut-on trouver l'uranium ?
- 5 Utiliser la loi de Hess.
- 6 Raisonner sur le signe de  $\Delta_r G_1^\circ$ .
- 7 Utiliser la relation de Gibbs.
- 11 Prendre le logarithme des constantes d'acidité.
- 13 Tracer le diagramme par continuité en utilisant la pente des expressions trouvées en question 12.

### Physique

- 1.2.5 Pour déterminer la pression et la température en B, utiliser la loi de Laplace sous deux formes différentes, dans lesquelles on introduira le rapport volumétrique.
- 1.3.3.b On rappelle que la capacité calorifique molaire à volume constant pour un gaz parfait s'écrit

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

- 2.1.2 Appliquer le théorème de l'énergie cinétique à la partie mobile entraînée par le moteur dans un référentiel fixe par rapport à la voiture puis, dans le cas du régime permanent étudié ici, en déduire C pour calculer R.
- 2.2.4.4.c Étudier les pentes des courbes représentant  $i(t)$  dans les différents régimes au cours d'une période afin d'exprimer E en fonction de  $E_0$ .
- 2.2.4.4.e Étudier la puissance moyenne débitée par la source de tension  $E_0$  au cours d'une période.
- 2.2.4.4.f Que devient la puissance fournie par  $E_0$  ?
- 2.2.5 Étudier les pertes par effet Joule au cours d'une période avec et sans fluctuations de courant.
- 3.1.2 Utiliser les grandeurs électrocinétiques en notation complexe.

## PROBLÈME DE CHIMIE

### MATÉRIAUX ET PROCÉDÉS DANS L'INDUSTRIE ÉLECTRONUCLÉAIRE

#### I. Le combustible

**1** Le numéro atomique de l'uranium est  $Z = 92$ . Les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  ne diffèrent que par leur nombre de neutrons dans le noyau, mais ils possèdent tous les deux **92 protons**.

La somme des nombres d'oxydation des éléments présents dans une entité chimique est égale à sa charge. En outre, dans les composés hétéroatomiques, on a, sauf cas particuliers,  $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$  et  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ .

• Pour  $\text{UO}_2$ ,  $\text{n.o.}(\text{U}) + 2 \text{n.o.}(\text{O}) = 0$

donc

$$\boxed{\text{n.o.}(\text{U}) = +\text{IV}}$$

• Pour  $\text{UO}_3$ ,  $\text{n.o.}(\text{U}) + 3 \text{n.o.}(\text{O}) = 0$

soit

$$\boxed{\text{n.o.}(\text{U}) = +\text{VI}}$$

•  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  est le sulfate d'uranyle : il est constitué de l'anion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et du cation uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . Pour le cation, on peut alors écrire

$$\text{n.o.}(\text{U}) + 2 \text{n.o.}(\text{O}) = +\text{II}$$

d'où

$$\boxed{\text{n.o.}(\text{U}) = +\text{VI}}$$

**2** Les atomes d'oxygène sont généralement au degré d'oxydation  $-\text{II}$  dans les composés hétéroatomiques ; on les trouve sous forme d'anion oxyde  $\text{O}^{2-}$ . Calculons le nombre d'oxydation des atomes d'uranium dans  $\text{U}_3\text{O}_8$  :

$$3 \text{n.o.}(\text{U}) + 8 \text{n.o.}(\text{O}) = 0$$

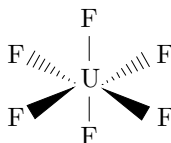
soit

$$3 \text{n.o.}(\text{U}) = +\text{XVI}$$

On obtient un nombre d'oxydation fractionnel pour l'uranium : les atomes ne sont donc pas tous au même degré d'oxydation. À la question 1, on a vu que dans les oxydes courants, l'uranium est au degré d'oxydation  $+\text{IV}$  ou  $+\text{VI}$ . On peut alors raisonnablement penser qu'il en est de même dans  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Pour obtenir une somme égale à  $+\text{XVI}$ , il faut deux ions  $\text{U}^{6+}$  et un ion  $\text{U}^{4+}$ .

Les ions présents sont donc  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{U}^{6+}$ .

**3** Dans la molécule  $\text{UF}_6$ , l'ion central est  $\text{U}^{6+}$  et les ions fluorure  $\text{F}^-$  sont arrangés de manière octaédrique autour de lui. La molécule est de type  $\text{AX}_6\text{E}_0$  selon la nomenclature VSEPR. On peut alors représenter l'arrangement des atomes selon ce schéma :



L'angle de liaison  $\text{F} - \text{U} - \text{F}$  est alors de  $90^\circ$ .

L'atome d'uranium dans le composé  $\text{UF}_6$  ne possède pas de doublets non liants. Pour s'en convaincre, on peut écrire sa structure électronique



On compte alors six électrons de valence pour l'atome d'uranium, chacun impliqué dans une liaison U-F.

**4** La masse volumique est le rapport de la masse d'une maille sur le volume de celle-ci.

$$\rho = \frac{Z m_{\text{UO}_2}}{V} = \frac{Z M_{\text{UO}_2}}{V N_A}$$

avec  $Z$  la multiplicité de la maille et  $V = a^3$  son volume (la maille est cubique d'arête  $a$ ), d'où

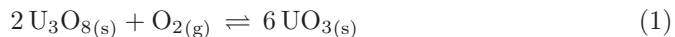
$$Z = \frac{\rho a^3 N_A}{M_{\text{UO}_2}}$$

$$Z = 4$$

Il y a quatre molécules  $\text{UO}_2$  dans la maille.

**5** Considérons successivement les équilibres reliant les trois couples et calculons les grandeurs standard de réaction.

- $\text{UO}_3(\text{s}) / \text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$  : la réaction correspondante est



D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H_1^\circ(\text{T}) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(\text{T})$$

$$\Delta_r H_1^\circ(\text{T}) = 6 \Delta_f H_{\text{UO}_3(\text{s})}^\circ(\text{T}) - 2 \Delta_f H_{\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})}^\circ(\text{T})$$

Or, dans l'approximation d'Ellingham, les enthalpies et entropies standards de réaction sont considérées comme indépendantes de la température sur l'intervalle de température considéré. On les prendra donc égales à leur valeur à 298 K.

*Application numérique :*  $\Delta_r H_1^\circ(\text{T}) = -193,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ(298 \text{ K}) = 0$  car  $\text{O}_2(\text{g})$  pris à 298 K est l'état standard de référence de l'oxygène.

Par définition,

$$\Delta_r S_1^\circ(\text{T}) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(\text{T})$$

$$\Delta_r S_1^\circ(\text{T}) = 6 S_{\text{UO}_3(\text{s})}^\circ(\text{T}) - 2 S_{\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})}^\circ(\text{T}) - S_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ(\text{T})$$

*Application numérique :*  $\Delta_r S_1^\circ(\text{T}) = -193,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'énoncé appelle « entropie standard » ce qui est en fait une « entropie molaire standard ».