CENTRALE PSI PHYSIQUE-CHIMIE 08

Corrigé rédigé par Nicole Adloff nicole.adloff@wanadoo.fr
et Marc Strubel marc.strubel@wanadoo.fr
Pour vos remarques et commentaires…

Partie I- L'origine des déchets

I.A- La radioactivité

1) $c_r(t) = c_r(0).e^{-\lambda t}$.

2) $c_r(T) = c_r(0)/2$ donc **$T = \ln 2 / \lambda$**

3) Soit $c_5(t)$ la concentration en ^{235}U et $c_8(t)$ la concentration en ^{238}U.
A t = 0 $c_5(0) = c_8(0)$; à t $c_5(t) = c_5(0).e^{-\lambda_5 t}$ et $c_8(t) = c_8(0).e^{-\lambda_8 t}$ et $c_5(t)/c_8(t) = 0{,}7/99{,}3 = e^{-(\lambda_5 - \lambda_8).t}$ d'où

$t = -\frac{T_5 T_8}{\ln 2 (T_8 - T_5)} . \ln \frac{c_5}{c_8}$, on en déduit que **l'âge de la terre est d'environ $5{,}9 .10^9$ ans.**

4) L*a masse molaire de l'uranium n'était pas donnée, les élèves auraient du deviner 235 g.mol^{-1} d'après le nombre de nucléons de ^{235}U. On ne donnait pas non plus la relation eV <-> J…*

$E = E_1.N_A.m/M = 200 * 6{,}02.10^{23} * 1 / 235 =$ **$5{,}12.10^{23}$ MeV ≈ 82 000 MJ**

5) Erreur dans le texte, l'enthalpie de combustion de l'octane – 5 **MJ/mol** (et non kJ/mol).
$m = M_{octane}.E/ \Delta_r H° = (8 * 12 + 18).10^{-3}.82\,000 / 5 \approx$ **1900 kg** soit un rapport de 2.10^6 dans les masses de combustible.

I.B. Modélisation du réacteur

1) m = 0 c* = k_1.c et c = $\frac{k_2}{1+\tau_2 p}$ .c* d'où $(1+\tau_2 p)c = kc$, avec $k = k_1.k_2$ soit $\boxed{}$.

2) système stable si $\lim_{t\to\infty} c(t) = 0$, c'est-à-dire 1-k > 0 d'où **$k < k_c = 1$, la réaction ne sera donc pas entretenue.**

3) $m \neq 0$ c = $\frac{k_2}{1+\tau_2 p}$ .c* - m = $\frac{k}{1+\tau_2 p}$ .c – m $\boxed{}$ d'où

4) D'où l'équation différentielle : $\tau_2 \frac{dc}{dt} + (1-k)c = -\left(m + \tau_2 \frac{dm}{dt}\right)$ avec m(t) = m_o on retrouve l'expression du texte.

Solution $\boxed{\text{c(t) = avec □□□□□}}$

5) si k > 1 $\tau < 0$ donc $\lim_{t\to\infty} c(t) = \left(c_o + \frac{m_o}{1-k}\right)e^{-t/\tau} = -\infty$ si $c_o + \frac{m_o}{1-k} < 0$

c'est-à-dire $m_o > c_o.(k-1) = m_c$

et si $m_o < m_c$ $\lim_{t\to\infty} c(t) = +\infty$

6) $m_o > m_c$: la concentration de neutrons diminue, la réaction s'arrêtera lorsque c(t) = 0.

7) $m_o < m_c$: la concentration en neutron augmente exponentiellement, le réacteur risque de s'emballer et on court à l'explosion nucléaire…

8) k = 1,001 $\tau = \tau_2 / (k-1) =$ **0,1 s**. L'emballement ou l'arrêt du réacteur a lieu en 1/10è de seconde ce qui est trop rapide pour réagir puisqu'il faut environ 1s pour modifier la valeur de m.

9) $c = k_2 c^* - m$

$c^* = \frac{\beta}{1+\tau_4 p}.k_1 c + (1-\beta).k_1 c$ et tous calculs faits :

$$T(p) = \frac{c}{m} = \frac{1+\tau_4 p}{k-1}.\frac{1}{1+\frac{(k(1-\beta)-1)\tau_4}{k-1}p}$$

10) Pour $m = m_o$ donc la nouvelle constante de temps du réacteur est $\tau' = -\frac{(k(1-\beta)-1)\tau_4}{k-1} = -\frac{(1{,}001*(1-0{,}65/100)-1)*12}{0{,}001} \approx$ **66 s.**

$\tau' > \tau_3$ ce qui laisse maintenant un peu de temps pour réagir en cas de problème et modifier la valeur de m.

11) Le réacteur a un fonctionnement stable si $m_o = m_c = c_o.(k-1)$ et $c(t) = c_o$.
En fin de vie la teneur en Uranium diminue, donc il y a excès de n. c_o augmente et si la valeur de m ne varie pas k diminue.
Si k diminue, on se retrouve dans le cas où $m_o > m_c$ et c(t) diminue, jusqu'à s'annuler. La réaction s'arrête donc.

I.C- Le retraitement

1) dans NO_3^- no(N) = + V ; dans NO_2 no(N) = +IV
La 1ère réaction est rédox car le no de N dans HNO_3 est différent du no de N dans NO_2 .

2) $UO_2(NO_3)_2 = UO_2^{2+} + 2NO_3^-$ donc no(U) = + VI
$Pu(NO_3)_4 = Pu^{4+} + 4NO_3^-$ donc no(Pu) = + IV (ne varie pas au cours de la réaction)

3) pour Pu no = + IV donc pair, d'où $Dp = 10^2 = \frac{[Pu_{org}]}{[Pu_{aq}]}$

Par conservation de la matière lors de la dilution et le partage:

$n_o = [Pu_{aq}]_o.V_o = n_{1aq} + n_{1org} = [Pu_{aq}]_1 V_o + [Pu_{org}]_1.10V_o = V_o([Pu_{aq}]_1 + 10.Dp.[Pu_{aq}]_1)$
$= V_o([Pu_{aq}]_1 + 10^3[Pu_{aq}]_1) = (1 + 10^3)\, V_o.[Pu_{aq}]_1$ avec $V_0 = 1L$

Par le même raisonnement $\mathbf{[Pu_{aq}]_2 = [Pu_{aq}]_1 /1001 = 10^{-8} mol.L^{-1}}$

5) Les actinides mineurs ont tous un no impair, leur coefficient de partage est 10^{-2}, de même les produits de fission ont un coefficient de partage très faible, **ils restent donc tous dans la phase aqueuse.**

6) (O_1) et (O_2) contiennent Pu au degré d'oxydation +IV, la réaction d'oxydoréduction le transforme en Pu au degré d'oxydation + III qui va donc se retrouver dans la phase aqueuse après décantation, alors que UO_2^{2+} qui est au degré +VI va se trouver dans la phase organique.
Cette opération permet de séparer Pu et U, afin de les récupérer.

Partie II – Le stockage de déchets

II.A -Aspect thermique

1) vecteur densité de flux thermique en $W.m^{-2}$.

2) On applique le 1er principe sur une tranche d'argile de fluide de section S comprise entre x et x+dx pendant dt :
$U(t+dt) - U(t) = j_T(x,t)\, Sdt - j_T(x+dx,t)Sdt$

$\rho_a c_a Sdx \dfrac{\partial T}{\partial t}\, dt = K_a . \dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2}\, dx.S.dt$ en appliquant la loi de Fourier **d'où l'équation de la chaleur :**

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K_a}{\rho_a c_a} . \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

3) On en déduit $\mathbf{D_T} = \dfrac{K_a}{\rho_a c_a}$ **.**

4) lorsqu'on remplace t par –t l'équation devient $-\dfrac{\partial T}{\partial t} = D_T \dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ **.** Cette équation n'est pas invariante par renversement du temps, on est donc en présence **d'un phénomène irréversible.**

5) $T(x,0) = T_o$: à l'instant initial on suppose que tout l'argile est en équilibre thermique à la température de surface T_o, donc la température de l'argile est uniforme pour $t < 0$.

$T(l,t) = T_o$: la surface reste toujours en équilibre thermique avec l'atmosphère dont la température moyenne est constante et vaut T_o.

D'après la loi de Fourier : $j_T(0,t) = -K_a . \left(\dfrac{\partial T}{\partial x}\right)(0,t)$

la puissance totale dégagée en x = 0 est $P_{tot} = Np(0,t) = j_T(0,t).S = -K_a . \left(\dfrac{\partial T}{\partial x}\right)(0,t)$ et le facteur ½ de l'énoncé provient du fait que la moitié de la puissance thermique s'écoule vers le centre de la terre, si on suppose l'équipartition de l'écoulement de la puissance unidirectionnellement.

6) Sur les graphiques les pentes à l'origine dépendent du temps, selon la relation

$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)(0,t)$ = - Np(t)/ $2SK_a$.

p(t) est une fonction décroissante du temps donc $\left|\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)(0,t)\right|$ est une fonction décroissante du temps.
Pour x = 0, c'est **la courbe intermédiaire qui a la pente la plus forte, en valeur absolue, elle correspond donc à t = 10 ans**.

Dans l'ordre décroissant des valeurs absolues des pentes, on trouve ensuite **la courbe supérieure qui correspond à t = 40 ans,**

Puis **la courbe inférieure à t = 100 ans**

7) Une ambiguité : l'instant t = 0 est-il choisi avant les trente ans d'entreposage ou après (notre choix) ?
On peut déterminer la pente à l'origine (après avoir déjà entreposé les colis pendant 30 ans) :
$\frac{T_{max} - T_o}{l}$ = Np(30 + 40 ans)/ $2SK_a$ d'où
S = $\frac{Np_o e^{-t/\tau}}{2K_a} \cdot \frac{1}{T_{max} - T_o} = \frac{36000*1000*e^{-40/43}}{2*1.5} \frac{50}{100-25} = 3{,}15.10^6$ m² donc **S ≈ 3,15 km².**

8) Pour p(t = 30 ans) = $p'_o = p_o e^{-t'/\tau}$ donc :

$S' = S.e^{40/\tau}\, e^{-70/\tau} \approx 1{,}57$ km²… on a donc divisé la surface de stockage par 2.

II. B. Confinement des déchets :

1) De bas en haut et de gauche à droite : Fe, Fe^{2+}, Fe_3O_4, Fe^{3+} et FeOOH.

2) Fe : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **$4s^2\ 3d^6$** ;
Fe^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **$4s^0\ 3d^6$** :
Fe^{3+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **$4s^0\ 3d^5$** .

3) Pour la demi-réaction : $Fe^{2+} + 2e^-$ -> Fe $\Delta_r G° = \Delta_f G°(Fe^{2+}) = -2FE°(Fe^{2+}/Fe)$
On en déduit : **E° = - 0,44 V**.

$\Delta_f G°(Fe)$ est nul car il s'agit d'un **corps simple dans son état standard de référence**.

4) A la frontière entre Fe^{2+} et Fe, on lit E = - 0,62 V.
Or E = E° + 0,03logC_R , on calcule **$C_R = 10^{-6}$ mol.L^{-1}**.

5) $Fe_3O_{4s} + 8H^+ + 2e^- = 3\ Fe^{2+} + 4\ H_2O$
$E = E°(Fe_3O_4/Fe^{2+}) + 0{,}03 \log [H^+]^8/[Fe^{2+}]^3$
$= E°(Fe_3O_4/Fe^{2+}) - 0{,}09 \log C_R - 0{,}24pH = 1{,}52 - 0{,}24pH.$
On a donc une pente de **–0,24 V/pH**.

6) Le point cherché est à l'intersection de la droite précédente et de la droite E = -0,62 V.

On en déduit : **pH = 8,9 ; E = - 0,62 V.**

7) H^+/H_2 : $E_1 = - 0,06pH$;
O_2/ H_2O : $E_2 = 1,23 - 0,06pH$.

8) Seul l'oxyde **FeOOH** peut coexister avec le dioxygène ; c'est donc le produit de corrosion.

9) A pH = 8 et E = -0,3 V, la seule espèce stable est Fe_3O_4.
$3\ Fe + 4\ H_2O = Fe_3O_4 + 4\ H_2$ (avec 8 e^- échangés dans ce bilan pour 3 moles de Fe).

10) La constante de vitesse s'écrit : $k = A.\exp(-E_a/RT)$
On a donc $k_1 = A.\exp(-E_a/RT_1)$ et $k_2 = 2k_1 = A.\exp(-E_a/RT_2)$.
Le rapport permet d'extraire :
$E_a = \dfrac{T_1T_2}{T_2 - T_1} R.\ln 2$ = 11,0 kJ.mol^{-1}.

11) $I = j_S.S = dQ/dt = -3/8.\ F.\ dn(Fe)/dt = -3/8.F/M.\ dm(Fe)/dt = -3/8.\rho SF/M.\ de/dt$

On en déduit $de/dt = -8Mj_S / 3\rho M = -4.10^{-13}$ m.s^{-1}.

Pour $\Delta e = -$ 50 mm, on calcule $\Delta t \approx 4000$ ans.

12) $\dfrac{1}{S}\dfrac{dV(H_2)}{dt} = \dfrac{RT}{PS}\dfrac{dn(H_2)}{dt} = -\dfrac{RT}{PS}\dfrac{4}{3}\dfrac{dn(Fe)}{dt} = \dfrac{RT}{PS}\dfrac{4}{3}\dfrac{8}{3}\dfrac{j_S S}{F} = \dfrac{RT}{P}\dfrac{32}{9}\dfrac{j_S}{F}$ = **57,6 L.m^{-2}. an^{-1}.**

13) Le dihydrogène évite le contact direct entre H_2O et Fe

14) $f = \dfrac{V(FeO)}{V(Fe)} = \dfrac{\rho(Fe)}{\rho(FeO)}\dfrac{m(FeO)}{m(Fe)} = \dfrac{\rho(FeO)}{\rho(Fe)}\dfrac{n(FeO)}{n(Fe)}\dfrac{M(FeO)}{M(Fe)} = \dfrac{\rho(FeO)}{\rho(Fe)}\dfrac{M(FeO)}{M(Fe)}$
car $n(FeO)_{formé} = n(Fe)_{oxydé}$.

On calcule **f = 1,68**.

15) Au point de charge nulle, on a $[\equiv FeOH_2^+] = [\equiv FeO^-]$.

Les Ka s'écrivent : $K_{a1} = \dfrac{[\equiv FeOH][H^+]}{[\equiv FeOH_2^+]}$; $K_{a2} = \dfrac{[\equiv FeO^-][H^+]}{[\equiv FeOH]}$.
On déduit de ces trois équations : $[H^+]^2 = K_{a1}.K_{a2}$, soit **$pH_0 = ½.(pK_{a1} + pK_{a2})$.**

16) Pour $pH < pH_0$, on a prédominance de la forme acide $FeOH_2^+$: ce sont préférentiellement les cations $FeOH_2^+$ qui se fixent, et inversement pour $pH > pH_0$.

17) Si l'on considère que le pH est voisin de 8, la surface fixe préférentiellement les anions ; elle a donc tendance à attirer les cations d'actinides.

II. C. Barrière géologique :

C 1) Pour une tranche d'épaisseur dx, pendant dt :

$N(t+dt) - N(t) = [\ C_t(x, t+dt) - C_t(x,t)\ ]S.dx = \frac{\partial C_t}{\partial t}.dt.S.dx = (\ 1 + K_s).\frac{\partial C}{\partial t}.dt.S.dx$

et $N(t+dt) - N(t) = [\ j_C(x, t) - j_C(x+dx,t)\ ]S.dx = -\frac{\partial j_C}{\partial x}.dt.S.dx = D.\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.dt.S.dx$

On en déduit : $\frac{\partial C}{\partial t} = D.\frac{1}{1+K_S}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, soit **D' = D / (1+$K_S$).**

2) En régime stationnaire : $\frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} = 0$, d'où $C_0(x) = Ax + B$
avec $C_0(0) = C(0,t) = 0$ et $C_0(l) = C(l,t) = 0$.

On en déduit : **$C_0(x) = C_0$ (1 – x/l).**

3) $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial C'}{\partial t}$; $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2}$; l'équation vérifiée par C'(x,t) est donc identique à l'équation vérifiée par C(x,t).

$C'(0,t) = C_0(0) - C(0,t) = 0$; $C'(l,t) = C_0(l) - C(l,t) = 0$; $C'(0<x<l, 0) = C_0(0<x<l)$.

4) On obtient : g' / g = D'.f''/f.
Le premier membre ne dépendant que de t et le second que de x, chacun est égal à une constante.

Si cette constante est nulle : g(t) = A : solution stationnaire qui ne convient pas.

Posons g'/g = -1 / τ ; on a alors **g(t) = A.exp(-t/τ)** ; τ doit donc être positif pour que g(t) – et par conséquent C'(x,t) ne diverge pas pour t -> ∝.

5) On a donc f'' = - f / D'τ, d'où **f(x) = sin($\frac{x}{\sqrt{\tau D'}}$ +ϕ),**

puis **C'(x,t) = A. exp(-t/τ).sin($\frac{x}{\sqrt{\tau D'}}$ +ϕ).**
Conditions aux limites : C'(0,t) = 0 = A.sin(ϕ) , d'où ϕ = 0 ;

C'(l,t) = 0 = A.exp(-t/τ). sin($\frac{l}{\sqrt{\tau D'}}$), d'où $\frac{l}{\sqrt{D'\tau}} = n\pi$, soit **$\tau_n = l^2 / n^2\pi^2 D'^2 = \tau_1 / n^2$.**

6) La fonction $C_0(x)$ est solution du problème d'après la question 2.
Il suffit (pour un physicien?) de vérifier que le terme général de la série vérifie l'équation de diffusion, ce qui est le cas.

7) $\Phi(l,t) = \iint_S \vec{j}_C.d\vec{S} = -D.\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=l}.S$

d'où $\Phi(l,t) = \frac{D.S.C_0}{1}\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}\cos(n\pi).\exp(-\frac{t}{\tau_n})\right)$.

8) $N(t) = \int_0^t \Phi(l,t').dt' = \frac{D.S.C_0}{l}\left(t+2\int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi).\exp(-\frac{t'}{\tau_n}).dt' \right) =$

$$\frac{D.S.C_0}{l}\left(t - 2\sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi).\left[\tau_n.\exp(-\frac{t'}{\tau_n}) \right]_0^t \right)$$

$$= \frac{D.S.C_0}{l}\left(t - 2\sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi).\frac{\tau_1}{n^2}\left(\exp-\frac{n^2 t}{\tau_1} - 1 \right) \right).$$

9) Pour $t >> \tau_1$, on a : $N(t) = \frac{D.S.C_0}{l}\left(t - 2\sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi).\frac{\tau_1}{n^2}(-1) \right)$ avec $\cos(n\pi) = (-1)^n$,

soit $N(t) = \frac{D.S.C_0}{l}\left(t - 2\tau_1\sum_{n=1}^{\infty}.\frac{(-1)^n}{n^2} \right) = \frac{D.S.C_0}{l}\left(t - \frac{1}{6}\pi^2\tau_1 \right)$.

La pente de la courbe permet d déterminer D ; l'instant t_0 pour lequel l'asymptote coupe l'axe des temps permet de déterminer τ_1 puis $D' = l^2 / \pi^2\tau_1$.

10) On mesure une pente de $DSC_0 / l = 0{,}002 / 40$ mol.jours^{-1} ;
on en déduit $D = 9{,}64.10^{-11}$ m^2.s^{-1}.

L'asymptote coupe l'axe des temps pour $t_0 = 20$ jours ; on en déduit $D' = 2{,}41.10^{-12}$ m².s^{-1}.

$D' = D / (1+K_S)$ donne $K_S = 39{,}0$.

11) En ordre de grandeur $x \approx \sqrt{D't}$, soit $t' = l^2 / D' = 10^{15}$ s $= 33.10^6$ ans.
En l'absence de sorption on remplace D' par D ; on obtient $t = 0{,}8.10^6$ ans.