

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

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 $c_5(t) = c_5(0) \cdot e^{-\lambda_5 t}$ et $c_8(t) = c_8(0) \cdot e^{-\lambda_8 t}$ et $c_5(t)/c_8(t) = 0,7/99,3 = e^{-(\lambda_5 - \lambda_8)t}$ d'où

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

4) La masse molaire de l'uranium n'était pas donnée, les élèves auraient du deviner $235 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'après le nombre de nucléons de ^{235}U . On ne donnait pas non plus la relation $eV \leftrightarrow J$...

$$E = E_1 \cdot N_A \cdot m/M = 200 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1/235 = 5,12 \cdot 10^{23} \text{ MeV} \approx 82 \text{ 000 MJ}$$

5) Erreur dans le texte, l'enthalpie de combustion de l'octane – 5 **MJ/mol** (et non kJ/mol).

$m = M_{\text{octane}} \cdot E / \Delta_r H^\circ = (8 \cdot 12 + 18) \cdot 10^{-3} \cdot 82 \text{ 000} / 5 \approx 1900 \text{ kg}$ soit un rapport de $2 \cdot 10^6$ dans les masses de combustible.

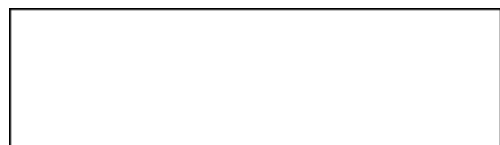
I.B. Modélisation du réacteur

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



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

3) $m \neq 0$ $c = \frac{k_2}{1 + \tau_2 p} \cdot c^* - m = \frac{k}{1 + \tau_2 p} \cdot c - m$



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 $m(t) = m_0$ on retrouve l'expression du texte.

Solution

$c(t) =$ avec



5) si $k > 1$ $\tau < 0$ donc $\lim_{t \rightarrow \infty} c(t) = \left(c_o + \frac{m_o}{1-k} \right) e^{-t/\tau} = -\infty$ si $c_o + \frac{m_o}{1-k} < 0$
 c'est-à-dire $m_o > c_o \cdot (k-1) = m_c$

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

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 1/10^e de seconde ce qui est trop rapide pour réagir puisqu'il faut environ 1s pour modifier la valeur de m.

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

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



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

10) Pour $m = m_o$ donc la nouvelle constante de temps du

réacteur est $\tau' = -\frac{(k(1-\beta)-1)\tau_4}{k-1} = -\frac{(1,001 \cdot (1-0,65/100)-1) \cdot 12}{0,001} \approx 66$ 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 $m_o = m_c = c_o \cdot (k-1)$ 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 1^{ère} réaction est rédox car le no de N dans HNO_3 est différent du no de N dans NO_2 .

2) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ donc no(U) = + VI

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 = \text{Pu}^{4+} + 4\text{NO}_3^-$ donc no(Pu) = + IV (ne varie pas au cours de la réaction)

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

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

$$n_o = [\text{Pu}_{\text{aq}}]_o \cdot V_o = n_{\text{laq}} + n_{\text{lorg}} = [\text{Pu}_{\text{aq}}]_1 V_o + [\text{Pu}_{\text{org}}]_1 \cdot 10V_o = V_o([\text{Pu}_{\text{aq}}]_1 + 10 \cdot D_p \cdot [\text{Pu}_{\text{aq}}]_1) \\ = V_o([\text{Pu}_{\text{aq}}]_1 + 10^3 [\text{Pu}_{\text{aq}}]_1) = (1 + 10^3) V_o \cdot [\text{Pu}_{\text{aq}}]_1 \quad \text{avec } V_o = 1\text{L}$$

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

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 1^{er} principe sur une tranche d'argile de fluide de section S comprise entre x et x+dx pendant dt :

$$U(t+dt) - U(t) = j_T(x,t) S dt - j_T(x+dx,t) S dt$$

$$\rho_a c_a S dx \frac{\partial T}{\partial t} dt = K_a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx \cdot S \cdot dt \quad \text{en appliquant la loi de Fourier d'où l'équation de la chaleur :}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K_a}{\rho_a c_a} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = D_r \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

$$3) \text{ On en déduit } D_r = \frac{K_a}{\rho_a c_a} .$$

4) lorsqu'on remplace t par -t l'équation devient $-\frac{\partial T}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$. 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 .

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

la puissance totale dégagée en $x = 0$ est $P_{\text{tot}} = N_p(0,t) = j_T(0,t) \cdot S = -K_a \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) (0,t)$ et le facteur $\frac{1}{2}$ 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 ambiguïté : 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) :

$$\frac{T_{\max} - T_o}{l} = Np(30 + 40 \text{ ans}) / 2SK_a \text{ d'où}$$

$$S = \frac{Np_o e^{-t/\tau}}{2K_a} \cdot \frac{1}{T_{\max} - T_o} = \frac{36000 \cdot 1000 \cdot e^{-40/43}}{2 \cdot 1.5} \cdot \frac{50}{100 - 25} = 3,15 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ donc } S \approx 3,15 \text{ km}^2.$$

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

$S' = S \cdot e^{40/\tau} e^{-70/\tau} \approx 1,57 \text{ km}^2$... 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 : $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{Fe}^{2+}) = -2FE^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$
On en déduit : $E^\circ = -0,44 \text{ V}$.

$\Delta_f G^\circ(\text{Fe})$ 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 $E = -0,62 \text{ V}$.
Or $E = E^\circ + 0,03 \log C_R$, on calcule $C_R = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

5) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- = 3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $E = E^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}) + 0,03 \log [\text{H}^+]^8 / [\text{Fe}^{2+}]^3$
 $= E^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}) - 0,09 \log C_R - 0,24 \text{pH} = 1,52 - 0,24 \text{pH}$.
On a donc une pente de $-0,24 \text{ V/pH}$.

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

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 : $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

On a donc $k_1 = A \cdot \exp(-E_a/RT_1)$ et $k_2 = 2k_1 = A \cdot \exp(-E_a/RT_2)$.

Le rapport permet d'extraire :

$$E_a = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \cdot \ln 2 = \mathbf{11,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

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

On en déduit $de/dt = -8Mj_s / 3\rho M = -4 \cdot 10^{-13} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

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

$$12) \frac{1}{S} \frac{dV(H_2)}{dt} = \frac{RT}{PS} \frac{dn(H_2)}{dt} = - \frac{RT}{PS} \frac{4}{3} \frac{dn(Fe)}{dt} = \frac{RT}{PS} \frac{4}{3} \frac{j_s S}{F} = \frac{RT}{P} \frac{32}{9} \frac{j_s}{F} = \mathbf{57,6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}}.$$

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

$$14) f = \frac{V(FeO)}{V(Fe)} = \frac{\rho(Fe) \cdot m(FeO)}{\rho(FeO) \cdot m(Fe)} = \frac{\rho(FeO) \cdot n(FeO) \cdot M(FeO)}{\rho(Fe) \cdot n(Fe) \cdot M(Fe)} = \frac{\rho(FeO) \cdot M(FeO)}{\rho(Fe) \cdot M(Fe)}$$

car $n(FeO)_{\text{formé}} = n(Fe)_{\text{oxydé}}$.

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

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

$$\text{Les } K_a \text{ s'écrivent : } K_{a1} = \frac{[\equiv FeOH] [H^+]}{[\equiv FeOH_2^+]} ; K_{a2} = \frac{[\equiv FeO^-] [H^+]}{[\equiv FeOH]}.$$

On déduit de ces trois équations : $[H^+]^2 = K_{a1} \cdot K_{a2}$, soit **pH₀ = 1/2.(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 :

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

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

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

$$2) \text{ En régime stationnaire : } \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} = 0, \text{ d'où } C_0(x) = Ax + B$$

avec $C_0(0) = C(0, t) = 0$ et $C_0(l) = C(l, t) = 0$.

$$\text{On en déduit : } \mathbf{C_0(x) = C_0 (1 - x/l)}.$$

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

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

$$4) \text{ On obtient : } g' / g = D' \cdot f'' / f.$$

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 $g'/g = -1/\tau$; on a alors $\mathbf{g(t) = A \cdot \exp(-t/\tau)}$; τ doit donc être positif pour que $g(t)$ – et par conséquent $C'(x, t)$ ne diverge pas pour $t \rightarrow \infty$.

$$5) \text{ On a donc } f'' = -f / D' \tau, \text{ d'où } \mathbf{f(x) = \sin\left(\frac{x}{\sqrt{\tau D'}} + \phi\right)},$$

$$\text{puis } \mathbf{C'(x, t) = A \cdot \exp(-t/\tau) \cdot \sin\left(\frac{x}{\sqrt{\tau D'}} + \phi\right)}.$$

$$\text{Conditions aux limites : } C'(0, t) = 0 = A \cdot \sin(\phi), \text{ d'où } \phi = 0;$$

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

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.

$$7) \quad \Phi(l, t) = \iint_S j_c \cdot dS = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} \cdot S$$

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

$$\begin{aligned}
8) N(t) &= \int_0^t \Phi(l, t') \cdot dt' = \frac{D \cdot S \cdot C_0}{l} \left(t + 2 \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_n}\right) \cdot dt' \right) = \\
&= \frac{D \cdot S \cdot C_0}{l} \left(t - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \cdot \left[\tau_n \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_n}\right) \right]_0^t \right) \\
&= \frac{D \cdot S \cdot C_0}{l} \left(t - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \cdot \frac{\tau_1}{n^2} \left(\exp\left(-\frac{n^2 t}{\tau_1}\right) - 1 \right) \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
9) \text{ Pour } t \gg \tau_1, \text{ on a : } N(t) &= \frac{D \cdot S \cdot C_0}{l} \left(t - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \cdot \frac{\tau_1}{n^2} (-1)^n \right) \text{ avec } \cos(n\pi) = (-1)^n, \\
\text{soit } N(t) &= \frac{D \cdot S \cdot C_0}{l} \left(t - 2 \tau_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \right) = \frac{D \cdot S \cdot C_0}{l} \left(t - \frac{1}{6} \pi^2 \tau_1 \right)
\end{aligned}$$

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 $DSC_0 / l = 0,002 / 40 \text{ mol.jours}^{-1}$;
on en déduit $D = 9,64 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

L' asymptote coupe l' axe des temps pour $t_0 = 20 \text{ jours}$; on en déduit $D' = 2,41 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$D' = D / (1 + K_s)$ donne $K_s = 39,0$.

11) En ordre de grandeur $x \approx \sqrt{D't}$, soit $t' = l^2 / D' = 10^{15} \text{ s} = 33 \cdot 10^6 \text{ ans}$.
En l' absence de sorption on remplace D' par D ; on obtient $t = 0,8 \cdot 10^6 \text{ ans}$.