

Devoir surveillé n° 4
8h00 – 12h00 4 heures

Calculatrice autorisée

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Toutes les interprétations seront comptabilisées

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler 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.

RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- Ne pas utiliser de correcteur.
- Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Le devoir se compose de 3 problèmes indépendants.

1^{er} problème : Utilisation de l'énergie éolienne

Une éolienne entraîne une génératrice électrique destinée à alimenter une installation électrique. Pour les aéromoteurs de faible puissance dont la vitesse de rotation présente certaines fluctuations, on adopte le choix d'une génératrice à courant continu.

La génératrice est constituée d'un stator inducteur dont l'excitation est indépendante, d'un rotor (induit) alimentant une installation (figure 9).

On désigne par :

i_e , le courant d'excitation circulant dans le bobinage inducteur du stator ;

U , la tension aux bornes de l'induit ;

I , le courant circulant dans l'induit ;

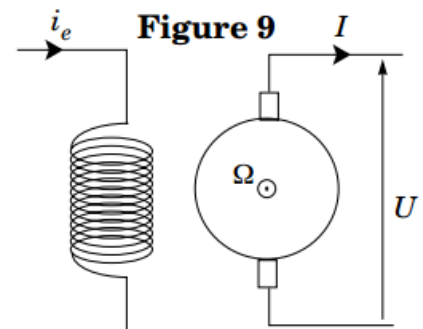
Ω , la vitesse angulaire de rotation du rotor ;

E_o , la tension à vide aux bornes de l'induit ;

Φ est la constante de la machine, dont la valeur ne peut être modifiée que par le courant d'excitation i_e .

R désigne la résistance totale du bobinage induit ;

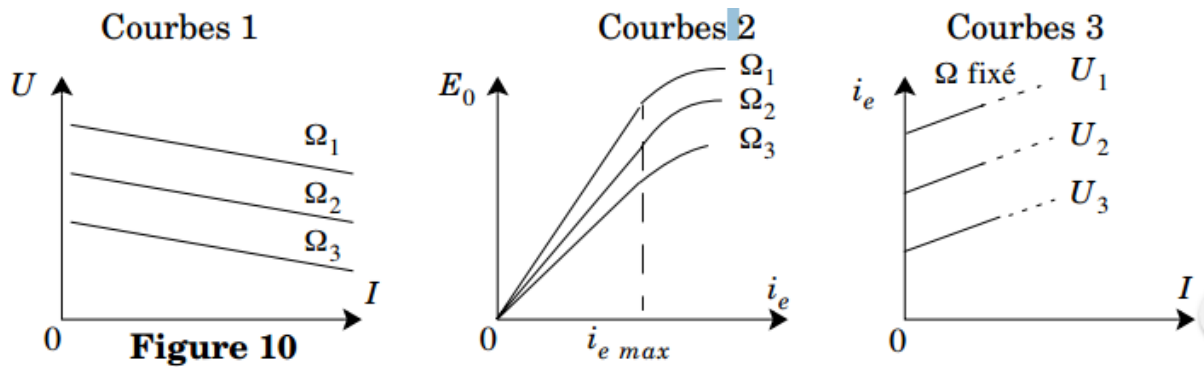
On néglige l'inductance propre de l'induit.



1- Quelle est l'unité de Φ ?

2- Représenter le schéma électrocinétique de l'induit.

Les caractéristiques de la machine en fonctionnement générateur sont regroupées sur la figure 10 :



- Caractéristiques 1 : $U(I)$ à Ω et i_e fixés (Courbes 1)
- Caractéristiques 2 : $E_0(i_e)$ à Ω fixé (Courbes 2)
- Caractéristiques 3 : $i_e(I)$ à Ω et U fixés (Courbes 3)

3- Tracer l'allure des variations de Φ en fonction de i_e . Que se passe-t-il physiquement lorsque $i_e = i_{e \max}$?

La génératrice à courant continu doit délivrer une tension U_0 , constante, destinée à alimenter à courant I_0 constant, soit un ensemble d'accumulateurs au plomb, soit un onduleur de tension. La tension doit donc être stable, malgré les fluctuations de la vitesse de rotation de l'éolienne.

- 4- Quelle doit être alors l'allure de la caractéristique $U(I)$ pour différentes valeurs de Ω ? Sur quel paramètre peut-on agir pour obtenir cette caractéristique ? En déduire l'allure de la caractéristique de $i_e(\Omega)$, on indiquera les abscisses Ω_1 , Ω_2 et Ω_3 ainsi que l'ordonnée $i_{e \max}$. Conclure.

2è problème : Quelques facettes d'un aquarium

Dans le but de sensibiliser le grand public à l'importance de la sauvegarde de la biodiversité et le respect de l'environnement, on peut visiter de nombreux aquariums dans le monde. Ils sont également importants en recherche, par exemple, dans le cadre de la survie des récifs coralliens.

Ce sujet comporte 2 parties indépendantes et propose d'étudier :

- les déperditions thermiques à travers les parois de l'aquarium ;
- la synthèse du plexiglas

I. Déperditions thermiques à travers les parois de l'aquarium

On considère un aquarium cubique ayant une longueur d'arête $a = 1,0$ m. Celui-ci possède une face avant nettoyée de tout calcaire notée 1, formée d'une vitre en verre en contact avec l'air extérieur à la température constante $T_a = 12^\circ\text{C}$. À cause d'une eau comportant une concentration importante en minéraux au pH considéré, le calcaire et d'autres sels précipitent sur les autres parois. Ainsi les faces 2, 3, 4, 5 et 6 sont recouvertes d'une couche de tartre puis d'une couche de béton pour le maintien de la structure.

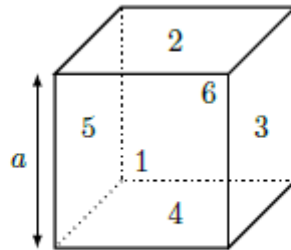


Figure 4 Numérotation des faces de l'aquarium

Renouvellement de l'eau

Dans un premier temps, on s'intéresse uniquement à la paroi 1 de l'aquarium. Elle est constituée de verre d'épaisseur $e_v = 1,0$ cm et sépare l'eau de l'aquarium de l'air extérieur. Les caractéristiques du verre sont données en fin d'énoncé.

L'eau issue de la citerne d'approvisionnement est à la température initiale $T_{e,i} = 18^\circ\text{C}$. L'aquarium était vide depuis suffisamment de temps pour considérer que celui-ci est à la température de l'air ambiant $T_a = 12^\circ\text{C}$. On remplit progressivement l'aquarium avec l'eau de la citerne.

On suppose que le flux thermique dans la paroi de verre s'effectue totalement dans la direction $\vec{u}_x$ (figure 5) et on note $T(x, t)$ la température dans le verre.

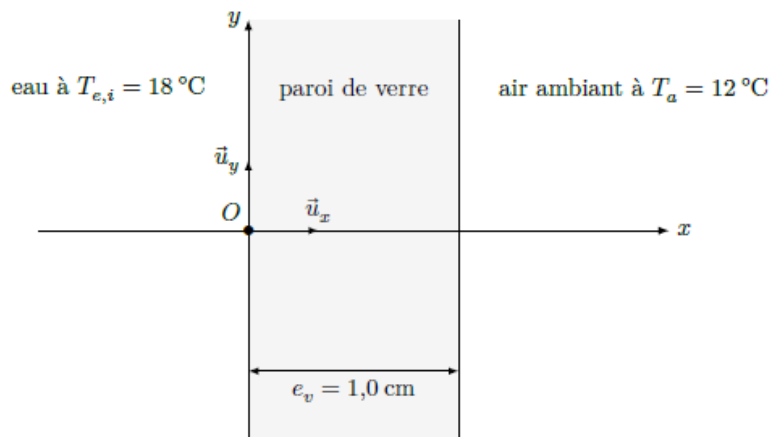


Figure 5 Représentation de la paroi 1

Q 1. Justifier que le vecteur densité de flux thermique ne dépende que de la coordonnée x :
 $\vec{j}_{th} = j_{th}(x, t) \vec{u}_x$.

Q 2. Montrer qu'au sein de la paroi de verre, le champ des températures $T(x, t)$ vérifie l'équation différentielle

$$\rho_v c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_v \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

Q 3. Comment appelle-t-on le coefficient $\frac{\lambda_v}{\rho_v c_v}$? En quelle unité s'exprime-t-il ?

Q 4. Exprimer la durée τ nécessaire à l'établissement du régime stationnaire. Calculer sa valeur numérique.

Régime stationnaire

On se place désormais dans le cas où le régime stationnaire est atteint.

Q 5. Déterminer l'évolution de la température $T(x)$ selon l'axe (Ox) dans la paroi de verre 1. On suppose que $T(0) = T_{e,i}$ et $T(e_v) = T_a$.

Q 6. Donner une représentation graphique de $T(x)$.

Pertes de puissance thermique

Les poissons de cet aquarium ont besoin d'une température d'eau constante $T_e = 18^\circ\text{C}$. On suppose que cette condition est réalisée grâce à un dispositif de chauffage. On se place en régime stationnaire.

Pertes par conduction thermique

On suppose que les autres parois (2, 3, 4, 5 et 6) sont constituées d'une couche de tarte d'épaisseur $e_t = 1,0 \text{ mm}$, de conductivité thermique $\lambda_t = 0,78 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, puis d'une couche de béton d'épaisseur $e_b = 10 \text{ cm}$ de conductivité thermique $\lambda_b = 1,7 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ (figure 6).

On ne tient compte dans cette section que du transfert thermique par conduction.

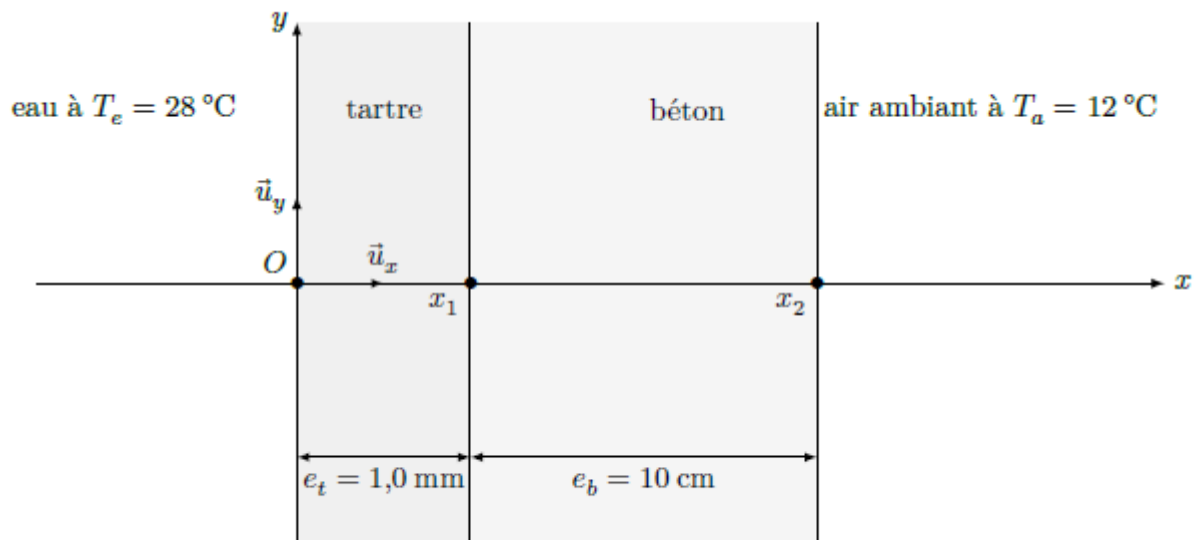


Figure 6 Représentation des parois 2 à 6

Q 7. Définir la résistance thermique de conduction R_{cond} , puis démontrer son expression pour une plaque d'aire S , d'épaisseur e constituée d'un matériau de conductivité thermique λ .

On s'intéresse à une seule des cinq parois modélisées par une couche de tarte et une couche de béton.

Q 8. Déterminer l'expression puis la valeur de la résistance thermique de conduction R_{cond} , comprise entre les abscisses $x = 0$ et x_2 , équivalente à l'association de la couche de tarte suivie de la couche de béton.

Prise en compte de pertes convectives et du rayonnement

Les transferts convectifs entre la paroi de béton et l'air sont modélisés par la loi de Newton donnant le flux convectif

$$\Phi_{\text{conv}} = h_{\text{conv}} S (T(x_2) - T_a)$$

où $h_{\text{conv}} = 14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, S est l'aire de la paroi, $T(x_2)$ la température du béton à l'abscisse x_2 et $T_a = 12^\circ\text{C}$ la température de l'air ambiant.

On note R_{conv} la résistance thermique associée au transport convectif.

Le transfert thermique par rayonnement entre la paroi de béton et l'extérieur est modélisé par le flux de rayonnement total

$$\Phi_{\text{ray}} = h_{\text{ray}} S (T(x_2) - T_a) \text{ avec } h_{\text{ray}} = 4\varepsilon\sigma T_a^3$$

où $\sigma = 5,7 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ est appelée constante de Stefan-Boltzmann, $\varepsilon = 0,90$ est l'émissivité du béton caractérisant l'efficacité du transfert radiatif.

On note R_{ray} la résistance thermique associée au transport radiatif.

Q9. Pour une seule des cinq parois modélisées par une couche de tarte et une couche de béton, exprimer R_{conv} et R_{ray} . Déterminer leurs valeurs numériques.

Q 10. Pour une seule des cinq parois modélisées par une couche de tarte et une couche de béton, exprimer la résistance thermique R_{th} tenant compte des différents modes de transfert de la chaleur en fonction de R_{cond} , R_{conv} et R_{ray} . On s'appuiera sur un schéma électrique équivalent. Déterminer la valeur de R_{th} .

Q 11. On suppose que la température du tarte à l'interface eau-tarte est égale à celle de l'eau ($T(0) = T_e$). Exprimer et calculer la température $T(x_2)$ sur la paroi de béton.

Bilan des pertes thermiques

Q 12. Calculer la résistance thermique de la paroi de verre 1 en tenant compte des transferts thermiques par conduction, convection et rayonnement. On donne, pour l'interface verre-air, $h_{\text{conv},v} = 30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et l'émissivité du verre $\varepsilon_v = 0,90$. On suppose que la température du verre à l'interface eau-verre est égale à celle de l'eau.

Q 13. Estimer la puissance thermique perdue à travers l'ensemble des parois de l'aquarium. Quelle solution peut-on envisager pour limiter ces pertes ?

II – Synthèse du plexiglas

Le plexiglass est le nom commercial du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA). La marque Plexiglass® a été brevetée et déposée en 1933 par le chimiste allemand Otto Röhm. Transparent et résistant, le PMMA peut avantageusement remplacer le verre dans de nombreuses applications, il est d'ailleurs également appelé parfois « verre acrylique ».

Dans ce qui suit, la synthèse du monomère du PMMA est d'abord abordée, en particulier sous l'angle des réactifs utilisés et des propriétés d'un sous-produit obtenu.

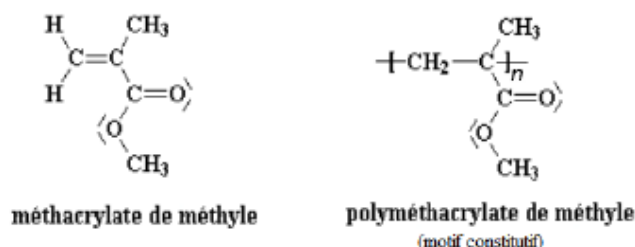


Figure 12 Formules du monomère et d'un motif du polymère constitutif du plexiglas.

Synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

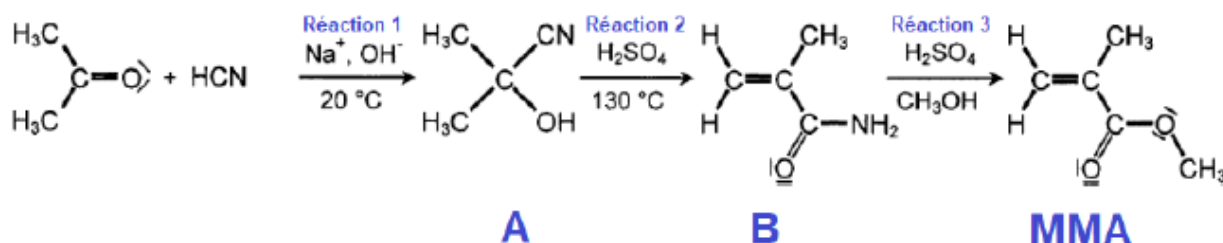


Figure 13 Synthèse du MMA (monomère du PMMA).

Au cours de la réaction 1 (Figure 13) il est précisé que l'on travaille en présence d'ions Na⁺ et OH⁻.

Q 14. Donner le nom commun de l'espèce solide Na(OH). Préciser sa nature du point de vue acido-basique (acide ou base, fort ou faible).

Q 15. Calculer la valeur du pH de la solution obtenue par dissolution totale d'une masse $m = 2,0$ g de Na(OH) dans un volume $V = 3,0$ L d'eau.

L'acide sulfurique est un diacide. On donne le diagramme de prédominance de ses différentes formes acidobasiques en figure 14.

Q 16. Interpréter le fait que la forme H₂SO₄ ne figure pas sur ce diagramme.

Q 17. Dédire de ce diagramme le pKa du couple HSO₄⁻ / SO₄²⁻. Justifier clairement le raisonnement en écrivant notamment l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité de ce couple.

Q 18. Indiquer si la réaction 2 est endo- ou exothermique. En déduire s'il faut chauffer ou refroidir le milieu réactionnel pour maintenir une température de 130°C.

Q 19. Écrire le bilan de la réaction 3 sachant qu'il se forme du sulfate d'ammonium de formule (NH₄)₂ SO₄. Le MMA pourra être noté CH₂ = C (CH₃) COOCH₃.

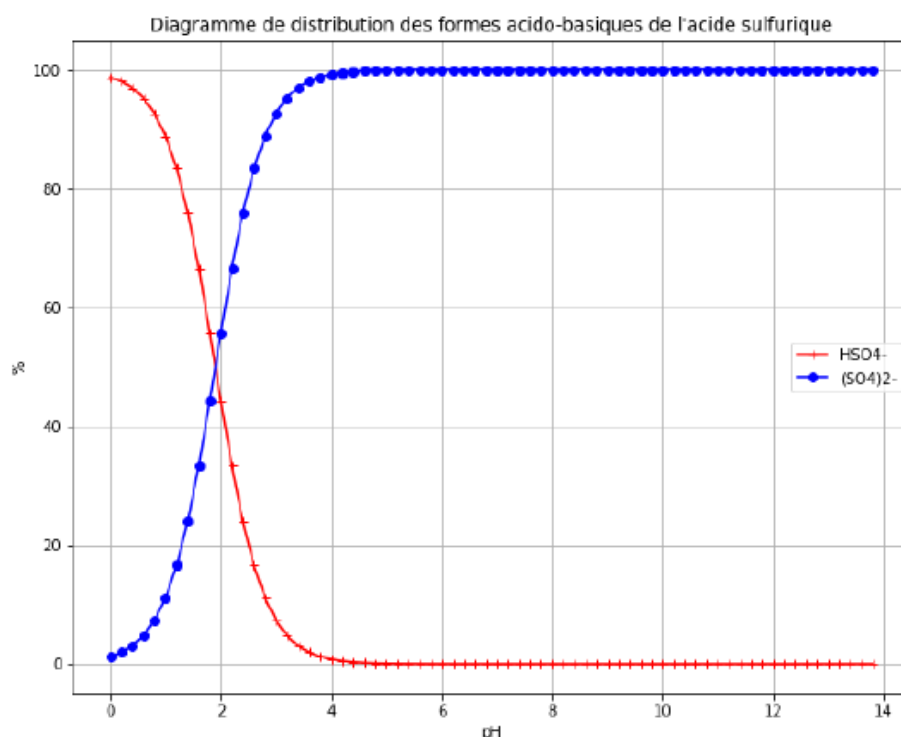


Figure 14 Diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de l'acide sulfurique.

Étude d'un sous-produit : le sulfate d'ammonium

À l'issue de la réaction 3, on souhaite séparer les différents constituants obtenus, dont le sulfate d'ammonium que l'on cherche à faire précipiter. Nous allons nous intéresser à la solubilité de sulfate d'ammonium.

Q 20. Justifier que le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ est très soluble dans l'eau.

Q 21. Sachant que $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ se dissout dans l'eau sous la forme d'ions NH_4^+ et SO_4^{2-} , déterminer sa solubilité molaire puis massique à 25°C dans de l'eau pure.

Q 22. Le milieu réactionnel de la réaction 3 présente une concentration initiale élevée en ions sulfate SO_4^{2-} . Expliquer comment est modifiée la solubilité de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ dans une solution contenant déjà initialement des ions sulfate SO_4^{2-} par rapport à celle calculée dans l'eau pure.

Q 23. Expliquer comment évolue la solubilité du sulfate d'ammonium en fonction de la température. Expliquer comment on peut jouer sur la température pour récupérer le maximum de sulfate d'ammonium.

Parmi les multiples applications du sulfate d'ammonium, il y a son utilisation comme engrais pour acidifier des sols alcalins.

Q 24. Comment se nomme la base conjuguée de l'ion NH_4^+ ? Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'action de l'ion NH_4^+ sur l'eau. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

Q 25. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de NH_4^+ avec HO^- . Proposer un adjectif pour qualifier la transformation chimique correspondante.

3è problème : Industrie de l'extraction de l'uranium

Nous allons aborder une partie des différentes étapes de l'industrie de l'uranium permettant d'obtenir du combustible nucléaire, utilisé dans les centrales, à partir du minerai d'uranium (Figure 1).

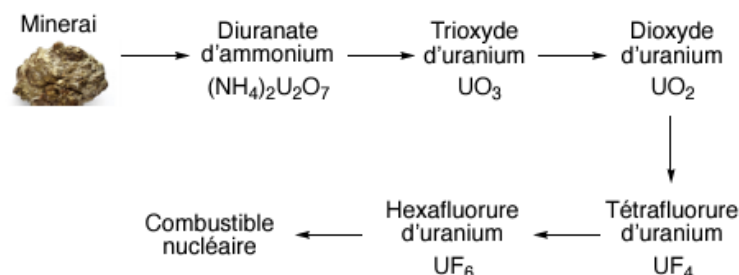


Figure 1. Production du combustible nucléaire d'uranium.

Étude du dioxyde d'uranium

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique $Z = 92$, appartenant au groupe des actinides de la classification périodique.

Q26. A l'aide des abondances des isotopes de l'uranium (Annexe 2) évaluer la masse molaire de l'uranium naturel.

Principal minerai d'uranium, le dioxyde d'uranium ou uraninite (UO_2), de couleur noire, est un minerai cubique. C'est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} et O^{2-} . L'uraninite cristallise de la manière suivante : les ions U^{4+} dans un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques.

Q 27. Représenter la maille cristalline des ions U^{4+} . Préciser explicitement la position des ions O^{2-} .

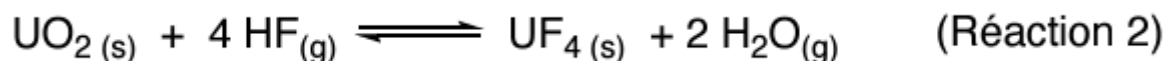
Q 28. Déterminer numériquement le paramètre de maille a .

Q 29. Indiquer le nombre de chacun des ions par maille, déterminer la coordinence entre ions de charge opposée pour les ions U^{4+} d'une part et O^{2-} d'autre part.

Q 30. Exprimer de manière littérale puis numérique la masse volumique de l'uraninite.

Obtention du tétrafluorure d'uranium

Le dioxyde d'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium au cours d'une hydrofluoruration par voie sèche selon la réaction 2 :



Cet équilibre a été étudié sous une pression de 1 bar en faisant passer du fluorure d'hydrogène gazeux sur du dioxyde d'uranium solide. Le rapport des pressions partielles à l'équilibre $x = \frac{P_{\text{HF}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ est égal à 10^{-2} dans le gaz sortant à 200°C

Q31. En déduire la constante d'équilibre thermodynamique K° de la réaction à cette température.

Données et formulaire

Accélération de la pesanteur	$g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Masse volumique de l'eau	$\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Viscosité de l'eau	$\eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Masse volumique du verre	$\rho_v = 2,5 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Conductivité thermique du verre	$\lambda_v = 1,1 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
Capacité thermique massique du verre	$c_v = 720 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

Constante d'Avogadro	: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Accélération de la pesanteur	: $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Masse molaire du cuivre	: $M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire de Na(OH)	: $M_{\text{Na(OH)}} = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse volumique du cuivre	: $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Masse volumique de l'eau	: $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Capacité thermique massique du cuivre	: $c_{\text{Cu}} = 380 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Rayon atomique du cuivre	: $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$
Énergie d'activation de la polymérisation du MMA	: $E_a = 162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau à 25°C	: $K_e = 10^{-14}$
pK _a du couple NH ₄ ⁺ /NH ₃	: $\text{pK}_a = 9,2$
Produit de solubilité de (NH ₄) ₂ SO ₄ dans l'eau à 25°C	: $K_s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 773$
Enthalpie standard de dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium à 298 K	: $11,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard de formation de la cyanhydrine d'acétone (espèce notée A sur la figure 13)	: $\Delta_f H^\circ = -120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard de formation du méthacrylamide (espèce notée B sur la figure 13)	: $\Delta_f H^\circ = -470 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire de (NH ₄) ₂ SO ₄	: $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Annexe 2. Principaux isotopes de l'uranium et abondances naturelles et masse molaires.

$^{238}_{92}\text{U}$ (99,27%), $^{235}_{92}\text{U}$ (0,72%), et $^{234}_{92}\text{U}$ (0,005%).

Masse molaire de l'oxygène $^{16}_8\text{O}$: $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Annexe 3. Rayons ioniques.

U^{4+} : $r_+ = 110 \text{ pm}$; O^{2-} : $r_- = 120 \text{ pm}$

Dans le tableau ci-dessous **TOUTES** les enthalpies standard de formation sont **NEGATIVES** (ou nulles)

Annexe 6. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

Espèce	N ₂ (g)	NH ₃ (g)	HF (g)	H ₂ O (g)	UO ₂ (s)	UO ₃ (s)	UF ₄ (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	0	-47	-270	-240	- 1100	- 1200	- 1900
S_m° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	190	190	170	190	80	100	150