

## Centrale Physique et Chimie 2 MP 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Herault (professeur en CPGE) et Louis Salkin (professeur en CPGE); il a été relu par Tom Morel (professeur en CPGE), Vincent Freulon (professeur en CPGE) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

---

Ce sujet traite de la purification de l'eau du circuit primaire dans une centrale nucléaire. Il est composé de trois parties indépendantes.

- Dans la partie I, on étudie la structure électronique du plutonium ainsi que la structure cristalline de l'oxyde de plutonium. Les notions classiques de population, coordinence, ainsi que masse volumique du matériau sont utilisées.
- Dans la partie II, on s'intéresse à la purification de l'eau à l'aide de résines échangeuses d'ions. La résine utilisée est initialement chargée en ions  $H^+$ , que l'on échange avec des cations  $Na^+$  d'une solution de soude. Le titrage acido-basique de l'excès de soude permet de déterminer la capacité maximale d'échange, qui est une grandeur caractéristique de la résine. Notons que quelques questions concernent l'incertitude du dosage.
- La partie III présente la méthode de spectrométrie ICP-AES. On s'intéresse tout d'abord à la résolution spectrale de l'instrument. On estime cette caractéristique pour un dispositif interférentiel simplifié à 2 ondes (trous d'Young) puis pour un réseau à  $N$  ondes plus proche du système réel. On étudie ensuite la torche à plasma et ses interactions avec le champ magnétique du bobinage d'induction haute fréquence. Deux modèles sont successivement développés dans le but de modéliser la puissance cédée par le champ électromagnétique au plasma, nécessaire à l'entretien de ce dernier. Cette partie fait appel aux notions d'optique ondulatoire et d'électromagnétisme de deuxième année.

Ce sujet ne contient pas de grosse difficulté. Il permet d'aborder la technique de spectrométrie ICP-AES au travers de modèles simplifiés proches du cours de deuxième année. Les questions s'enchaînent de manière fluide, et certains résultats intermédiaires sont donnés.

## INDICATIONS

### Partie I

- 3 Un cristal est toujours neutre.
- 4 La coordinence est le nombre de premiers voisins.
- 5 Déterminer le paramètre de maille à l'aide de la masse volumique, puis utiliser la condition de contact.

### Partie II

- 7 L'échelle est logarithmique sur la figure 4, il faut raisonner sur  $\log K^\circ$ . Utiliser la relation liant  $\Delta_r G^\circ$  et  $K^\circ$ .
- 8 Exprimer le quotient réactionnel en fonction de la pression totale et des fractions molaires.
- 9 Utiliser la relation de Van 't Hoff.
- 14 L'échantillon dosé a un volume moitié moindre que l'échantillon initial.

### Partie III

- 18 Faire un tracé de rayons, et invoquer le théorème de Malus couplé au principe de retour inverse de la lumière.
- 21 Pour résoudre deux longueurs d'onde  $\lambda$  et  $\lambda'$  voisines, l'écart entre deux franges brillantes associées à  $\lambda$  et  $\lambda'$ , d'ordre  $m$  identique, doit être supérieur à la largeur des franges.
- 25 Montrer que  $N \gg 1$ . Tirer parti de cette condition en utilisant le développement suivant, valable pour  $\varepsilon \ll x$  :

$$\text{Arcsin}(x + \varepsilon) \simeq \text{Arcsin}(x) + \frac{\varepsilon}{\sqrt{1-x^2}}$$

- 32 Le champ électrique génère un courant dans le plasma. Les symétries des courants et du champ magnétique sont inversées.
- 35 Il est préférable d'écrire la solution comme une combinaison linéaire de cosinus et sinus hyperboliques, plutôt qu'une combinaison linéaire d'exponentielles.
- 37 La dérivée d'une fonction périodique est de valeur moyenne nulle.

40 Utiliser 
$$i = e^{i\pi/2} = (e^{i\pi/4})^2 = \left(\frac{1+i}{\sqrt{2}}\right)^2$$

## I. LE PLUTONIUM DANS LE COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE MOX

**1** Le plutonium se situe dans la **7<sup>e</sup> ligne** de la classification périodique (valeur maximale de  $n$ ) et dans le **bloc f** (car  $5f$  est la sous-couche en cours de remplissage). Il possède **huit électrons de valence  $5f^6 7s^2$** . Les électrons identiques à la structure électronique du radon Rn constituent les électrons de cœur.

**2** La sous-couche d'orbitales  $5f$  est composée de sept orbitales atomiques. D'après la règle de Hund, lorsque l'on place six électrons dans cette sous-couche, ils sont tous célibataires et de spins parallèles : **le plutonium possède donc des électrons célibataires**. La couche 5 correspond à  $n = 5$  et les orbitales  $f$  correspondent à  $l = 3$ . On peut alors choisir  $m_l$  entier entre  $-3$  et  $+3$  et  $m_s = \pm 1/2$ , soit par exemple le quadruplet

$$(5, 3, 0, +1/2)$$

**3** Pour l'oxyde de plutonium, la neutralité électrique impose qu'il faut deux fois plus d'ions oxyde  $O^{2-}$  que d'ions plutonium  $Pu^{4+}$ .

- **Structure A** : Les sphères claires représentent les ions plutonium et les foncées les ions oxyde :

$$Z_{Pu^{4+}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

et

$$Z_{O^{2-}} = 8 \times 1 = 8$$

La neutralité électrique est respectée.

- **Structure B** : Il y autant de sphères claires que de sphères foncées dans cette structure :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

La neutralité électrique n'est pas respectée : cette structure est impossible.

C'est la structure A qui représente l'oxyde de plutonium. Il y a ainsi **4 motifs  $PuO_2$**  par maille. La formule brute est  **$PuO_2$** .

**4** Les ions oxyde occupent des sites tétraédriques, leur coordinence est donc **[4]**. Les ions plutonium sont entourés par huit ions oxydes, ils occupent des sites cubiques, leur coordinence est donc **[8]**.

**5** On note  $a$  le paramètre de maille. Les ions sont en contact sur le quart de la diagonale de la maille :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R(O^{2-}) + R(Pu^{4+})$$

La masse volumique de l'oxyde s'écrit

$$\rho = \frac{Z \mathcal{M}(PuO_2)}{\mathcal{N}_A a^3}$$

soit 
$$a = \sqrt[3]{\frac{Z \mathcal{M}(PuO_2)}{\mathcal{N}_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times (244 + 2 \times 16)}{6,02 \cdot 10^{23} \times 11,5 \cdot 10^6}} = 542 \text{ pm}$$

La condition de contact s'écrit alors numériquement

$$\frac{542\sqrt{3}}{4} = 140 + R(Pu^{4+})$$

soit

$$R(\text{Pu}^{4+}) \approx 95 \text{ pm}$$

La valeur trouvée est proche de la valeur tabulée. L'écart peut s'expliquer par le fait que cations et anions ne sont peut-être pas en contact, et/ou que la liaison n'est pas parfaitement ionique et possède un caractère partiel covalent.

6 La compacité est le rapport du volume occupé sur le volume total :

$$c = \frac{4 \times \left( \frac{4}{3} \pi R(\text{Pu}^{4+})^3 + 2 \times \frac{4}{3} \pi R(\text{O}^{2-})^3 \right)}{a^3}$$

AN:

$$c = \frac{4 \times \left( \frac{4}{3} \pi \times 95^3 + 2 \times \frac{4}{3} \pi \times 140^3 \right)}{542^3} = 0,67$$

67 % de l'espace est occupé par les ions, le reste est constitué de trous. C'est une structure ionique assez compacte, on atteint presque la valeur d'une structure compacte constituée d'un seul type de sphères (74 %).

## II. LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS ET LA PURIFICATION DE L'EAU

7 Les points de la figure 4 sont alignés et l'échelle est logarithmique, ce qui permet de conclure que la représentation de  $\ln K^\circ = f(1/T)$  est une droite. En utilisant l'enthalpie libre standard de réaction, on a

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ$$

soit

$$\ln K^\circ = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} = \ln(10) \log K^\circ$$

Comme  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température dans le domaine étudié, on a bien l'équation d'une droite. La pente sur la figure 4 étant négative, on peut conclure que  $\Delta_r H^\circ > 0$  : la réaction est **endothermique**.

On lit graphiquement une pente pour  $\log K^\circ = f(1/T)$  voisine de

$$p \approx \frac{-9,7 - (-0,3)}{(2,5 - 1,0) \cdot 10^{-3}} \approx -\frac{9,4}{1,5 \cdot 10^{-3}} = -6,27 \cdot 10^3$$

d'où

$$-\frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln 10} = p \approx -6,27 \cdot 10^3$$

AN:

$$\Delta_r H^\circ \approx 6,27 \cdot 10^3 \times 8,31 \ln 10 \approx 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$