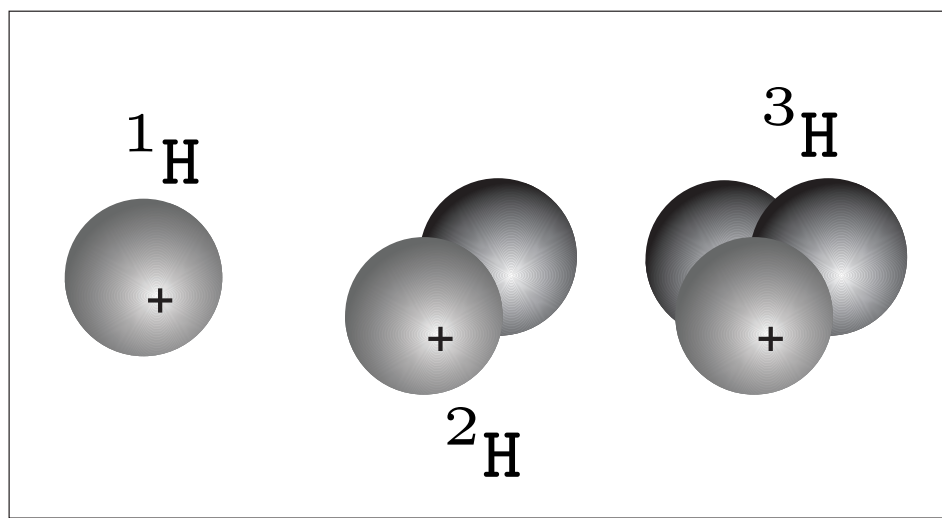


## Autour de l'isotopie

En 1921 le prix Nobel de chimie a été attribué à Frederick Soddy « *pour ses contributions à notre connaissance de la chimie des substances radioactives, et ses recherches à propos de l'origine et la nature des isotopes* ». C'est lui qui donna un nom à ces substances qui occupent la même place dans une case de la classification périodique des éléments. Il pensait pourtant que les isotopes étaient chimiquement et physiquement équivalents. Cette hypothèse n'est vraie qu'approximativement. Nous proposons d'illustrer ces différences sur quelques exemples.

En fait plus le rapport des masses de deux isotopes d'un même élément est voisin de l'unité plus les propriétés physiques et chimiques sont voisines. Les différences macroscopiques qui peuvent apparaître à cause de cette différence de composition microscopique sont appelées effets isotopiques. Ils sont en général faibles mais permettent pourtant dans certaines conditions la séparation complète des isotopes ou du moins la préparation de fractions plus riches en l'un des isotopes que le mélange initial.



Noyau des isotopes de l'hydrogène

### *Souvenirs de lycée...*

Pour que tout soit clair et que personne ne soit pris en défaut, on rappelle que l'isotope d'un certain élément chimique possède le même nombre de protons, caractéristique de cet élément, mais ayant un nombre de neutrons différent. Généralement un échantillon macroscopique d'un élément est un mélange de ses isotopes. Le carbone est l'élément chimique dont le noyau est composé de 6 protons, l'atome contient donc de 6 électrons. Dans sa forme la plus stable le noyau contient également 6 neutrons, on parle du carbone 12, noté  $^{12}\text{C}$ . La somme du nombre de proton et du nombre de neutrons est appelé nombre de masse. Dans le cas du carbone il existe 15 isotopes connus dont le nombre de masse varie de 8 à 22.

### *Notice de lecture du sujet*

Les parties 2 et 3 se présentent sous la forme de résolution de problèmes : un texte vous apporte des informations et nous attendons que vous apportiez des explications à un certain nombre d'entre elles de votre choix par des raisonnements ou des calculs que vous détaillerez dans votre copie. La partie 1 est plus traditionnelle et se présente sous la forme d'une succession de questions plus ou moins courtes qui s'enchaînent vers un résultat.

# 1 Enrichissement de l'Uranium

L'uranium se trouve généralement dans la nature sous forme d'un solide composé d'un mélange isotopique constitué de  $^{235}\text{U}$  (0,72 % d'abondance naturelle) et  $^{238}\text{U}$  (99,25 % d'abondance naturelle).

Pour de nombreuses applications, c'est  $^{235}\text{U}$  qui représente un intérêt car il est fissile. Il est donc nécessaire d'enrichir un échantillon naturel d'uranium en  $^{235}\text{U}$ . Il existe pour cela deux techniques principales la centrifugation et la diffusion gazeuse. La première phase principale de ces techniques consiste à transformer l'uranium en une phase gazeuse. A cet effet on synthétise des halogénures d'uranium, le tétrafluorure d'uranium  $\text{UF}_4$  puis l'hexafluorure d'uranium  $\text{UF}_6$ . Ce dernier a la propriété d'être sublimable dans des conditions presque ambiantes : sous 1 atmosphère à  $56,4^\circ\text{C}$ , ce solide devient gazeux de façon irréversible. On peut alors intervenir efficacement sur ce gaz, supposé parfait, pour l'enrichir en  $^{235}\text{U}$ . Nous allons nous intéresser ici à sa centrifugation.

Dans cette application, on utilise des centrifugeuses tournant à très grande vitesse. Les molécules les plus lourdes ( $^{238}\text{UF}_6$ ) se retrouvent projetées à la périphérie, alors que les plus légères ( $^{235}\text{UF}_6$ ) migrent vers le milieu de la centrifugeuse. En outre, la partie inférieure de la centrifugeuse est chauffée, ce qui crée un mouvement de convection où la colonne centrale monte et s'enrichit en uranium 235 en hauteur, tandis que le 238 migre vers le bas. Le traitement doit être appliqué de nombreuses fois pour obtenir un enrichissement suffisant. Les centrifugeuses sont donc montées en cascades, le gaz passant de l'une à la suivante en augmentant progressivement sa teneur.

On considère un cylindre de rayon  $R$  et de hauteur  $H$  tournant contenant  $N$  molécules d'hexafluorure d'uranium de masse  $m$ . On fait tourner ce cylindre autour de l'axe de sa hauteur à la vitesse angulaire  $\omega$ . En régime permanent, du fait des chocs moléculaires et de la rotation du cylindre, on admettra qu'une molécule située à une distance  $r$  de l'axe de rotation est soumise à un accélération centrifuge de norme  $\omega^2 r$  dans un repère lié au laboratoire. On supposera la température uniforme et égale à  $T$ . Les molécules d' $^{238}\text{UF}_6$  ont des températures de rotation et de vibration bien supérieures à celles considérées : elles sont donc assimilables à des particules ponctuelles.

**Question 1** — Montrer que l'on peut prendre en compte l'effet de la rotation en ajoutant une énergie potentielle effective  $\varepsilon_r = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$  à l'énergie cinétique de translation  $\varepsilon_p = \frac{1}{2m}p^2$  des molécules d'impulsion  $p$ . L'énergie totale d'une particule  $i$  parmi les  $N$  considérées, d'impulsion  $p_i$  et se trouvant à la distance  $r_i$  de l'axe de rotation, sera

$$\varepsilon_i = \varepsilon_p + \varepsilon_r = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 r_i^2$$

Malgré le fait que les molécules d' $\text{UF}_6$  soient discernables en au moins deux groupes compte-tenu des isotopes 235 et 238 de l'uranium, dans un premier modèle nous les considérerons indiscernables et nous les traiterons dans le cadre de la statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée. On rappelle que dans ces conditions le nombre de complexions  $W_i$  correspondant à un état d'énergie  $\varepsilon_i$  de dégénérescence  $g_i$  et contenant  $n_i$  molécules est donné par la relation

$$W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

**Question 2** — Déterminer la distribution d'équilibre du gaz d' $\text{UF}_6$  à la température  $T = (\beta k_B)^{-1}$  et dont l'énergie interne  $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$  et le nombre total  $N = \sum_i n_i$  sont conservés. On fera apparaître une fonction de partition  $Z = \sum_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$ . En déduire l'expression de l'énergie interne  $E$  contenue dans le gaz en fonction de  $N$ ,  $Z$  et  $\beta$ .

**Question 3** — Montrer que l'entropie d'équilibre à la température  $T$  se met sous la forme  $S = \frac{E}{T} + k_B N \left[ A + \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \right]$  où l'on précisera la valeur de la constante numérique  $A$ . En déduire l'expression de l'énergie libre  $F = E - TS$ . On indique que la conservation de l'énergie dans le gaz se traduit par la relation différentielle  $dE = TdS - PdV$ , en déduire l'expression de la pression  $P$  dans le gaz en fonction d'une dérivée de partielle de  $F$ , et finalement en fonction de  $N$ ,  $\beta$  et d'une dérivée de  $Z$ .

**Question 4** — On se place dorénavant dans la limite continue : on approxime la somme  $\sum_i g_i f(\varepsilon_i)$  par l'intégrale  $\int f(\varepsilon) \frac{d\vec{p}d\vec{r}}{h^3}$  où  $h$  est la constante de Planck et  $f$  une fonction régulière. Exprimer la fonction de partition  $Z(\rho)$  du gaz parfait d' $\text{UF}_6$  en rotation correspondant au cylindre de hauteur  $H$  constante et de rayon  $\rho \in [0, R]$ . On rappelle l'expression de l'élément de volume en coordonnées cylindro-polaires  $d\vec{r} = r dr d\theta dz$  ainsi que l'intégrale

$$\int_{\vec{u} \in \mathbb{R}^3} e^{-a\vec{u} \cdot \vec{u}} d\vec{u} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{3}{2}}$$

**Question 5** — Calculer la pression en faisant l'hypothèse que  $u = \frac{\beta m \omega^2 V}{2\pi H} \ll 1$ . On mettra l'expression sous la forme

$$P = P_0 [1 + Bu + o(u)]$$

où  $P_0 = P_0(N, \beta, V)$  est la pression du gaz parfait non centrifugé. On rappelle que  $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + o(x^2)$  ainsi que le volume d'un cylindre  $V = \pi R^2 H$ .

**Question 6** — Déterminer l'expression de  $\Delta P$  la différence de pression moyenne qui s'exerce entre  $^{235}\text{UF}_6$  et  $^{238}\text{UF}_6$ . Faire l'application numérique pour un élément de centrifugation constitué d'un cylindre de 5 centimètres de hauteur, contenant 1 mole d' $\text{UF}_6$  tournant à 1500 tours par seconde.

## 2 Culture générale éclairée

Dans un livre de vulgarisation scientifique de la série « Que sais-je » sur les isotopes, publié en 1964, on peut lire :

*Les différences entre les densités, les points de fusion et d'ébullition, les chaleurs latentes, etc... de deux molécules isotopiques sont d'autant plus marquées que le rapport des masses est différent de l'unité. Dans le cas de l'hydrogène ( $^1\text{H}$  ou  $\text{H}$ ) et du deutérium ( $^2\text{H}$  ou  $\text{D}$ ) on observe des différences très nettes. Ainsi les températures de fusion de l'hydrogène et du deutérium sont respectivement de 13,95 K et 18,64 K pour la fusion et de 20,39 K et 23,67 K pour l'ébullition. L'eau légère ( $\text{H}_2\text{-D}$ ) bout à 100°C alors que l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{-D}$ ) à 101,42°C. La température de fusion de la glace est 0°C alors que celle de la glace lourde est 3,8°C. L'eau ordinaire présente à 4°C un maximum de densité de valeur 1. Celui de l'eau lourde est de 1,106 à 11,9°C. La solubilité de sels minéraux ou de composés organiques est beaucoup plus faible dans l'eau lourde que dans l'eau légère. Il en est de même pour la force des acides et des bases, ou la mobilité des ions dissous dans ces deux solvants. On observe un déplacement moyen de l'ordre de  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ \AA}$  dans les spectres de raies d'émission de deux isotopes, ils sont dus aux différences de masse et de volume du noyau des deux nucléides considérés. C'est ainsi que le deutérium a été découvert ! Cet ordre de grandeur semble valable pour tous les isotopes pour tous les éléments. L'étude des variations observées dans les spectres de vibration de molécules isotopiques est particulièrement fructueuse. On peut en effet considérer que les fonctions potentielles des deux molécules sont identiques, par contre les fréquences de vibration vont varier par suite de la différence des masses. La fréquence de vibration de la molécule la plus lourde est la moins élevée. Par le détail, le rapport des fréquences de vibration de la paire  $\text{H-}^{35}\text{Cl} - \text{H-}^{37}\text{Cl}$  est  $\rho = \frac{\nu_{(\text{H-}^{37}\text{Cl})}}{\nu_{(\text{H-}^{35}\text{Cl})}} = 0,99924$  alors que celui de la paire  $\text{H-}^{35}\text{Cl} - \text{D-}^{35}\text{Cl}$  est  $\rho' = \frac{\nu_{(\text{D-}^{35}\text{Cl})}}{\nu_{(\text{H-}^{35}\text{Cl})}} = 0,71720$ .*

**Question 7** — Cet extrait fournit beaucoup d'informations... A la lueur de votre culture générale et des connaissances apprises dans le cours de physique statistique, proposez au moins 3 justifications précises, voire quantitatives, de 3 de ces informations que vous choisirez judicieusement.

### 3 L'hélium a basse température

L'hélium est l'élément chimique de numéro atomique 2, de symbole He. C'est un gaz noble, pratiquement inerte, le premier de la famille des gaz nobles dans le tableau périodique des éléments. Son point d'ébullition est le plus bas parmi les corps connus, et il n'existe sous forme solide que s'il est soumis à une pression supérieure à 25 atmosphères.

L'hélium possède deux isotopes stables : l'hélium 4 ( ${}^4\text{He}$ ), le plus abondant, et l'hélium 3 ( ${}^3\text{He}$ ). Ces deux isotopes, contrairement à ceux de la plupart des éléments chimiques, diffèrent sensiblement dans leurs propriétés, car le rapport de leurs masses atomiques est important. D'autre part, les effets quantiques, apparaissant à basse énergie, leur donnent des propriétés très différentes.

L'hélium 4 bout à une température  $T = 4,2\text{ K}$  sous une atmosphère alors que l'hélium 3 ne bout qu'à la température  $T = 3,2\text{ K}$ .

Pour les températures supérieures à  $T_c = 0,86\text{ K}$  les mélanges liquides  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  forment une seule phase mélangée quelle que soit la concentration de l'un ou l'autre de ces deux isotopes. La fluidité de ce liquide dépend de la concentration en ses deux isotopes : par exemple à  $T = 1\text{ K}$ , si la concentration en  ${}^3\text{He}$  est inférieure à 63% le mélange est superfluide (He II), il est normal sinon (He I). En dessous de la température critique le liquide se sépare en deux phases : l'une est appelée *phase concentrée*, elle est riche en  ${}^3\text{He}$  et l'autre appelée *phase diluée* est riche en  ${}^4\text{He}$ . La phase concentrée, plus légère, flotte au dessus de la phase diluée. Cette démixion paramétrable permet de fabriquer les cryostats de laboratoire parmi les plus efficaces en atteignant sans peine le millikelvin. C'est par exemple ce type de cryostat qui constitue la dernière étape de refroidissement du satellite Planck qui a obtenu en orbite la meilleure carte du fond diffus cosmologique en 2015.

Diagramme de phase d'un mélange  ${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$

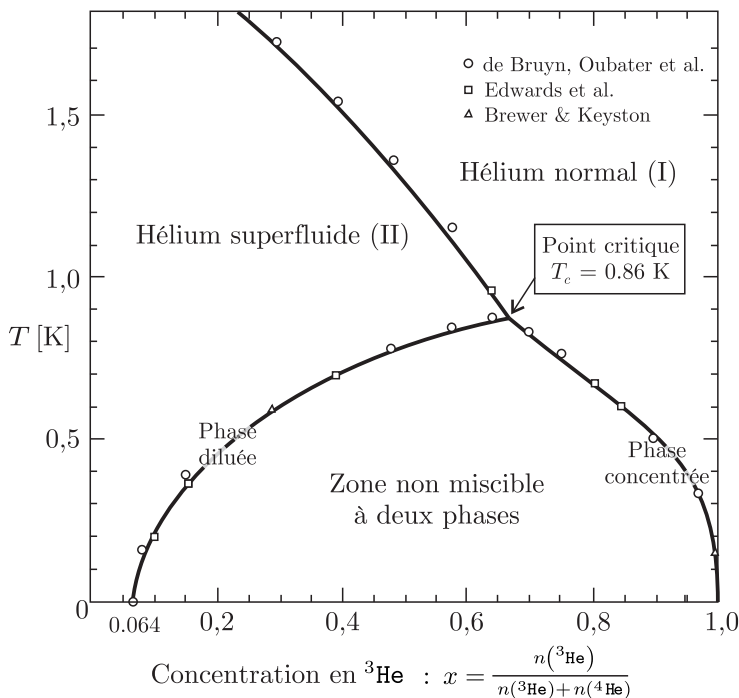
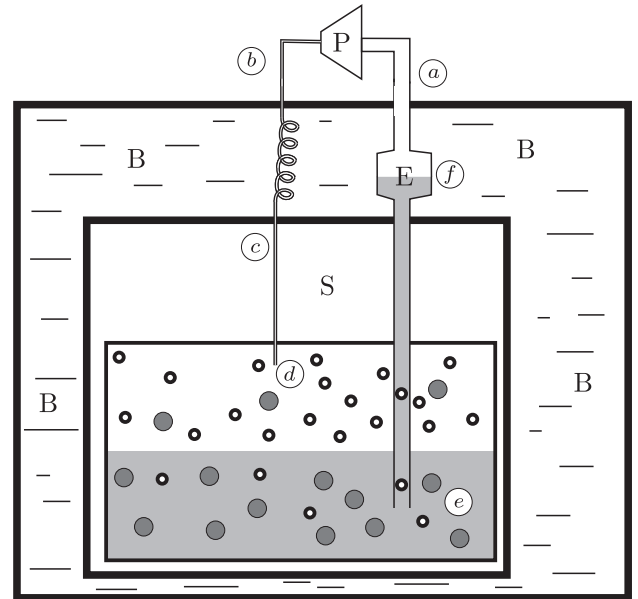


Schéma de principe d'un réfrigérateur à dilution



B : Source chaude = bain de  ${}^4\text{He}$  à 1,3 K  
 E : Evaporateur S : Echangeur à double courant  
 P : Pompe M : Chambre de mélange

Pour abaisser la température de l'hélium liquide il suffit de pomper la vapeur d'hélium au dessus de sa phase liquide dans l'enceinte cryogénique. En effet, à la surface de tout liquide celui-ci est en équilibre avec la phase gazeuse : il y a autant d'atomes du liquide qui s'évaporent que d'atomes du gaz qui se liquéfient. En diminuant la pression du gaz, l'équilibre est rompu et une partie des atomes de la surface du liquide utiliseront la chaleur du liquide pour s'évaporer. Un nouvel équilibre s'établira mais à plus basse température. Nombreux sont les exemples de la vie courante où se produit ce phénomène...

On pourrait théoriquement utiliser ce mécanisme initial pour atteindre des température arbitrairement basses mais l'efficacité des pompes ne permet d'atteindre que  $T = 0,5\text{K}$  dans un mélange  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  contenant initialement 30% d' ${}^3\text{He}$ . Un autre mécanisme peut alors prendre le relai car le mélange dans son enceinte est à cette température sous deux phases liquides que la gravité peut séparer. Un capillaire d'extraction réussit à prélever préférentiellement des atomes d' ${}^3\text{He}$  dans la phase diluée. L'équilibre à l'interface entre les deux phases est rompu et un transfert d'atomes d' ${}^3\text{He}$  s'instaure de la phase concentrée vers la phase diluée, reproduisant l'évaporation traditionnelle d'un gaz et abaissant la température d'équilibre jusqu'au millikelvin lorsque l'efficacité du cycle s'estompe.

**Question 8** — Donner un ou plusieurs exemples de la vie courante dans lesquels on assiste au même phénomène que celui associé à la baisse initiale de la température de l'hélium jusqu'à quelques kelvins.

**Question 9** — (Toutes les réponses à cette questions devront être justifiées pour être prises en compte) Parmi les deux isotopes étudiés de l'hélium lequel est le boson et lequel est le fermion. Comment se comporte un gaz pur de chacun de ces deux atomes à basse température. A quel isotope vous semble due la propriété de superfluidité de l'He II.

**Question 10** — Décrire et expliquer le cycle  $(a) \rightarrow (f)$  indiqué sur la figure de droite de la page 4 du fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution.