

Devoir de Sciences Physiques n°4 du 02-12-2024

— Solutions —

Problème n° 1 – Centrale nucléaire

Centrale PSI 2024

A. Étude du circuit primaire

Évolution de la température entre le cœur du combustible et le fluide caloporteur

1. La surface latérale totale est $S_{tot} = N\pi dH$. On trouve $S_{tot} = 4528 \text{ m}^2$.

2. On est en régime indépendant du temps. Cela signifie que pour tout système étudié, la puissance qui entre dans le système additionnée à la puissance créée à l'intérieur du système doit être égale à la puissance qui en sort : $P_{entre} + P_{crée} = P_{sort}$. On effectue un bilan de puissance sur une couche de crayon combustible de hauteur H (invariance par translation sur z), comprise entre les rayons r et $r + dr$. Les densités de courants de transfert de conduction étant radiales par propriétés de symétrie, on peut écrire que $j_{cond}(r)2\pi rH + 2\pi rHP_V dr = j_{cond}(r + dr)2\pi(r + dr)H$. On peut donc obtenir $P_V = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rj_{cond}(r))$. On utilise la loi de la conduction thermique de FOURIER qui dit que $j_{cond}(r) = -\lambda_2 \frac{dT}{dr}$ pour obtenir $\frac{d}{dr} (r \frac{dT}{dr}) + Ar = 0$ avec $A = \frac{P_V}{\lambda_2}$.

3. En intégrant la loi précédente une première fois, on obtient $r \frac{dT}{dr} = -\frac{P_V}{2\lambda_2} r^2 + \alpha$. En $r = 0$, $\frac{dT}{dr}$ ne peut pas diverger parce que cela signifierait qu'une puissance surfacique infinie existerait, on en déduit que $\alpha = 0$ est la seule solution physiquement acceptable. On a donc $\frac{dT}{dr} = -\frac{P_V}{2\lambda_2} r$ à intégrer. Cela donne $T(r) = -\frac{P_V}{4\lambda_2} r^2 + \beta$ où β est une constante que l'on détermine par une condition aux limites. On utilise $T(r = R_3) = T_2$ pour voir conclure sur la loi de température $T(r) = T_2 + \frac{P_V}{4\lambda_2} (R_3^2 - r^2)$.

4. L'énoncé propose ici de la convection de coefficient h_2 au niveau de l'interface combustible-gaine alors qu'on a deux solides, c'est sans doute pour modéliser simplement mais cela est plutôt discutable. On écrit la continuité entre le flux de conduction dans UO_2 en $r = R_3^-$ et le flux de convection en $r = R_3^+$. On a $j_{cond}(R_3^-) = -\lambda_2 \frac{dT}{dr}|_{R_3^-} = R_3 \frac{P_V}{2}$. La convection donne $j_{conv} = h_2(T_2 - T_3)$. En utilisant le fait que $P_V N\pi R_3^2 H = P_1$ et que $R_3 = \frac{d}{2} - e$, on peut obtenir la forme de loi attendue : $T_3 = T_2 - \frac{P_1}{N\pi(d-2e)Hh_2}$.

5. Dans la gaine, il n'y a pas de production d'énergie nucléaire. On peut reprendre l'équation différentielle établie dans le combustible avec $P_V = 0$. Ainsi, on obtient l'équation différentielle $\frac{d}{dr} (r \frac{dT}{dr}) = 0$. L'intégration donne $r \frac{dT}{dr} = \alpha = \text{Cte}$. Pour trouver cette constante d'intégration, il y a plusieurs possibilités mais pour répondre à la demande de variables formulées par l'énoncé, il est préférable de dire que pour tout r , on doit évacuer la puissance totale produite dans le crayon de combustible. Cela donne $-\lambda_3 \frac{dT}{dr} 2\pi rH = \frac{P_1}{N}$. On obtient donc $r \frac{dT}{dr} = -\frac{P_1}{2\pi HN\lambda_3}$. On intègre selon $T(r) = -\frac{P_1}{2\pi HN\lambda_3} \ln r + \beta$. On détermine la constante d'intégration en disant qu'en $r = R_4$, on a $T(r = R_4) = T_4$. En utilisant de plus le fait que $S_{tot} = NH2\pi R_4$, on obtient la formule : $T(r) = T_4 - \frac{P_1 R_4}{\lambda_3 S_{tot}} \ln \frac{r}{R_4}$.

6. On a $T_5 = 303^\circ\text{C}$. On peut obtenir T_4 en disant qu'au niveau de la surface de la gaine la convection évacue la puissance P_1 . On a donc $2\pi R_4 H N h_4 (T_4 - T_5) = h_4 (T_4 - T_5) S_{tot} = P_1$. On a donc $T_4 = T_5 + \frac{P_1}{S_{tot} h_4}$. On trouve $T_4 = 328^\circ\text{C}$. Pour trouver T_3 , on applique la loi établie dans la gaine $T_3 = T_4 + \frac{P_1 R_4}{\lambda_3 S_{tot}} \ln \frac{R_4}{R_3}$. On obtient $T_3 = 352^\circ\text{C}$. Nous avons établi précédemment, le lien entre T_2 et T_3 , cela permet d'avoir $T_2 = 422^\circ\text{C}$. Enfin, on exploite la loi de température à l'intérieur du crayon combustible pour écrire que $T_1 = T_2 + \frac{P_1}{4\pi HN\lambda_2}$. On peut conclure sur $T_1 = 837^\circ\text{C}$.

7. Le profil de température $T(r)$ est représenté à la figure 1. Les échelles ne sont pas respectées.

8. Il faut essayer de se mettre à haute pression pour éviter d'avoir trop de vapeur d'eau et d'ébullition. Les valeurs des coefficients h de convection sont très élevés, de telles valeurs correspondent à de l'eau en ébullition ce que l'on veut justement éviter. Les valeurs fournies sont sans doute discutables.

Prise en compte de dépendances longitudinales pour la puissance thermique volumique et la température

9. Pour une durée dt , l'énergie à évacuer pour une tranche d'épaisseur dz est $P_V(z)\pi R_4^2 dz dt$. Si la température de l'eau passe de $T(z)$ à $T(z + dz)$ à pression constante, c'est qu'elle a reçu l'énergie $c_5 dm(T(z + dz) - T(z)) = c_5 \mathcal{D}_m dt(T(z + dz) - T(z))$. L'égalité entre ces deux expressions donne $\mathcal{D}_m c_5 (T(z + dz) - T(z)) = P_V(z)\pi R_4^2 dz$.

10. D'après l'équation précédente, on obtient $c_5 \mathcal{D}_m \frac{dT}{dz} = P_0 \pi R_4^2 \sin \frac{\pi z}{H}$. On intègre entre le bas du crayon combustible et le haut : $\mathcal{D}_m c_5 (T_s - T_e) = P_0 \pi R_4^2 \frac{H}{\pi} [-\cos \frac{\pi z}{H}]_0^H = P_0 2\pi R_4^2$. On a donc $T_s - T_e = \frac{P_0 2\pi R_4^2}{\mathcal{D}_m c_5}$. Avec

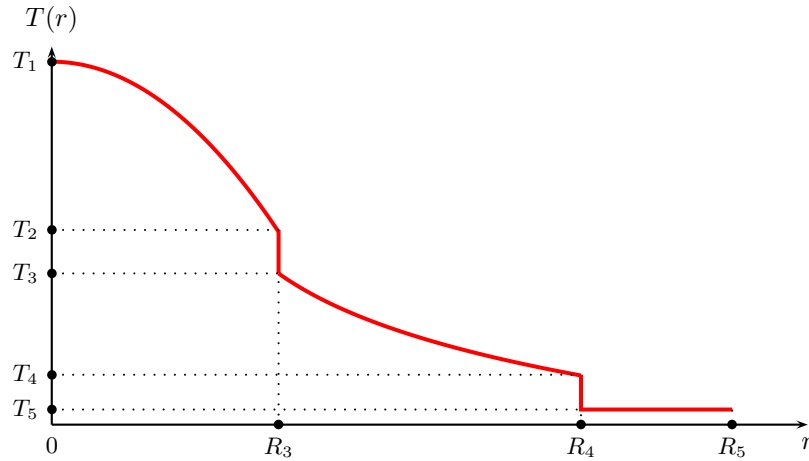


FIGURE 1 – Profil de température au niveau des crayons de combustible nucléaire

le résultat que l'on vient d'établir, on peut réécrire l'équation différentielle $\frac{dT}{dz} = \frac{T_s - T_e}{2} \frac{\pi}{H} \sin \frac{\pi z}{H}$. On intègre avec $T = T_e$ en $z = 0$ et on obtient $T(z) = T_e + \frac{T_s - T_e}{2} (1 - \cos \frac{\pi z}{H})$.

11. On effectue un raisonnement local sur une hauteur dz entre z et $z + dz$ en régime permanent. La puissance produite par les fissions nucléaires doit nécessairement sortir par convection au niveau de la surface de rayon R_4 . On peut donc écrire que $\mathcal{D}_m c_5 \frac{dT}{dz} dz = h_{cc} (T_p(z) - T(z)) 2\pi R_4 dz$. En exploitant l'expression de $\frac{dT}{dz}$ établie avant, on obtient $T_p(z) = T(z) + \frac{\mathcal{D}_m c_5}{h_{cc} 4 R_4 H} (T_s - T_e)$. En utilisant l'expression vue à la question précédente, on peut aboutir à $\frac{T_p(z) - T_e}{T_s - T_e} = \frac{1}{2} [1 + B \cos \frac{\pi z}{H} + C \sin \frac{\pi z}{H}]$ avec $B = -1, C = \frac{\mathcal{D}_m c_5}{h_{cc} 2 R_4 H}$.

12. Nous avons vu la loi d'évolution de la température dans le combustible. Il faut l'adapter puisque $R_3 = R_4$ du fait que l'on néglige la gaine. On a $T_2 = T_p(z)$. On a donc $T_c(r, z) = (R_4^2 - r^2) \frac{P_V(z)}{4\lambda_2} + T_p(z)$. Or, $P_V(z) = P_0 \sin \frac{\pi z}{H}$ d'où $T_c(r, z) - T_e = (R_4^2 - r^2) \frac{P_0}{4\lambda_2} \sin \frac{\pi z}{H} + T_p(z) - T_e$. En divisant par $T_s - T_e$, on obtient la forme recherchée $\frac{T_c(r, z) - T_e}{T_s - T_e} = (R_4^2 - r^2) \frac{P_0}{4\lambda_2} \sin \frac{\pi z}{H} + \frac{T_p(z) - T_e}{T_s - T_e}$. En remplaçant le dernier facteur par son expression établie avant, on arrive bien à une forme $\frac{T_c(r, z) - T_e}{T_s - T_e} = \frac{1}{2} [1 + D \cos \frac{\pi z}{H} + C \sin \frac{\pi z}{H}] + [E + F (1 - \frac{r^2}{R_4^2})] \sin \frac{\pi z}{H}$ avec $D = -1, E = \frac{\mathcal{D}_m c_5}{h_{cc} 4 R_4 H}$ et $F = \frac{\mathcal{D}_m c_5}{8\lambda_2 H}$.

13. On se situe sur l'axe du crayon combustible en $r = 0$. On obtient la formule suivante $T_c(r = 0, z) = T_e + (\frac{1}{2}(1 - \cos \frac{\pi z}{H}) + \frac{\mathcal{D}_m c_5}{4H} (\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2}) \sin \frac{\pi z}{H}) (T_s - T_e)$.

14. Le maximum de température est obtenu pour $\frac{\partial T_c(r, z)}{\partial z} = 0$. On obtient alors la condition $\tan \frac{\pi z}{H} = -\frac{\mathcal{D}_m c_5}{2H} (\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2})$. Numériquement, on trouve que $\frac{\mathcal{D}_m c_5}{2H} (\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2}) \simeq 35$. Cela signifie que le $\frac{\pi z}{H} \simeq \frac{\pi}{2}$. Le maximum est situé un tout petit peu après la mi-hauteur : $z_{\max} \simeq \frac{H}{2}$. Dans ces conditions, on a $\cos \frac{\pi z_{\max}}{H} \simeq 0$ et $\sin \frac{\pi z_{\max}}{H} \simeq 1$. On peut déterminer la température maximale dans le crayon $T_{\max} \simeq 980^\circ\text{C}$. Cette valeur est rassurante parce qu'il ne faut surtout pas atteindre la température de fusion de UO_2 qui est de 2800°C , on a de la marge.

15. La puissance $P_V(z) = P_0 \sin \frac{\pi z}{H}$ est nulle en $z = 0$ et $z = H$. Elle est maximale en $z = \frac{H}{2}$. Il est donc normal que la température de paroi T_p soit maximale un peu après la mi-hauteur car il ne faut pas oublier que la convection sera d'autant plus efficace que l'écart de température sera important entre la paroi et l'eau. On remarque aussi que l'on se situe en-dessous de 345°C ce qui évite l'ébullition de l'eau du circuit primaire. Cette remarque rejoint le problème soulevé avant à savoir que les coefficients de convection proposés correspondent plutôt à de l'eau en ébullition qu'à de l'eau à l'état liquide...

B. Étude du circuit secondaire

Préliminaire

16. On reprendra la démonstration du cours pour montrer que : $h_s - h_e = w_u + q$.

Cycle de Hirn

17. L'eau liquide est considérée comme incompressible. Par conséquent, la montée en pression ne coûte pas d'énergie car $\Delta V = 0$. L'enthalpie reste donc constante. L'allure de la courbe est une droite verticale. En utilisant la seconde identité thermodynamique, on a $dh = T ds + v_{liq} dp$. Sur une transformation isentropique, on a $ds = 0$. On a $dh = v_{liq} dp$. Comme on considère, par incompressibilité, le volume massique du liquide comme

constant, on obtient $p = \frac{1}{v_{liq}}(h - h_0) + p_0$. On obtient une droite mais très verticale compte tenu de la valeur faible de v_{liq} .

18. La courbe en cloche est la courbe de saturation. À gauche du point critique que l'on ne voit pas, on a la courbe d'ébullition. À droite, la courbe de rosée. Les isothermes sont, dans le domaine vapeur, les courbes très verticales qui s'incurvent lorsqu'on se rapproche de la courbe de rosée. Dans le domaine liquide-vapeur, elles ne sont pas tracées complètement puisque l'on doit savoir qu'elles sont horizontales. Dans le domaine liquide, elles sont verticales ou quasi-verticales. Les isobares sont des droites horizontales et les isenthalpiques des droites verticales. Les isentrope sont les courbes pointillées incurvées.

19. On doit écrire la conservation de l'entropie massique entre le point 2' et le point 3 qui est à la pression $p_0 = 0,040$ bar et à la température $T_0 = 29^\circ\text{C}$. À l'entrée dans la turbine, l'eau possède les caractéristiques du point 2' à savoir $T_{2'} = 500^\circ\text{C}$ et $p_{2'} = 85,8$ bar. L'entropie massique du fluide est donc $s_{2'} = 6,68 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette entropie massique est aussi celle du point de sortie qui représente un fluide diphasé avec une fraction massique x_{vap} de vapeur à p_0 et T_0 . On a donc $s_{2'} = x_{vap}s_{vap}(T_0) + (1 - x_{vap})s_{liq}(T_0)$ par extensivité de

l'entropie. On en déduit la fraction massique : $x_{vap} = \frac{s_{2'} - s_{liq}(T_0)}{s_{vap}(T_0) - s_{liq}(T_0)} = 0,78$. Cela fait donc 78% de vapeur et 22% de liquide en proportion massique. Si on applique le théorème des moments sur le palier de changement d'état à $p_0 = 0,040$ bar, on placera le point 3 sur le graphique puisque $\frac{L3}{LV} = 0,78$ où L est le point représentatif du liquide saturant, V le point représentatif de la valeur saturante et 3 le point recherché. Pour placer le point 2' sur le graphique, on trace l'isentrope $6,68 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ qui remonte de 3 jusqu'à l'isotherme à 500°C . On suivra tracera une courbe harmonieuse entre les deux proposées sur le graphique à savoir $6,90 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $6,60 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ensuite, on termine le tracé du cycle en plaçant le point 0 au liquide saturant à $p_0 = 0,040$ bar, 1 à la verticale de 0 à la pression $p_1 = 85,8$ bar, 1' à cette même pression mais au liquide saturant et enfin 2 toujours à cette pression au point de la vapeur saturante. Pour éviter la lecture, on peut calculer l'enthalpie massique au point 3 en connaissant la composition. On a $h_3 = x_{vap}h_{vap}(T_0) + (1 - x_{vap})h_{liq}(T_0)$. On trouve : $h_3 = 2019 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le cycle est représenté sur le document-réponse.

20. L'efficacité η de ce cycle est le rapport de l'énergie utile sur l'énergie coûteuse. L'énergie utile est le travail fourni par le fluide dans la turbine puisqu'il sert à entraîner l'alternateur qui va produire de l'électricité. Comme la turbine est calorifugée et qu'on ne tient pas compte de l'énergie mécanique macroscopique, on a $h_3 - h_{2'} = w_u + q = w_u < 0$ avec $h_{2'} = 33391 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie coûteuse est celle consommée pour chauffer et vaporiser le fluide dans le générateur de vapeur. C'est un transfert thermique isobare ou encore de la chaleur. Cela s'effectue sans travail utile (pas de pièces mobiles dans cette partie de la machine), on a donc $q = h_{2'} - h_1$ avec $h_1 = 121 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'efficacité est donc $\eta = \frac{h_{2'} - h_3}{h_{2'} - h_1}$. On trouve $\eta = 0,42$. 42% est une valeur plutôt satisfaisante dans le contexte d'une machine thermique.

21. On écrit que sur un cycle de fonctionnement $Q_f + Q_c + W = 0$ par propriété de l'énergie interne ou de l'enthalpie qui sont des fonctions d'état. On écrit que la variation d'entropie est nulle pour les mêmes raisons et que l'entropie créée est nulle pour une transformation idéale de CARNOT. Cela signifie que l'entropie transférée est aussi nulle. On a donc $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$. L'efficacité est $\eta = -\frac{W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$. En utilisant la relation issue du second principe, on obtient $\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$. On trouve $\eta_C = 0,61 > \eta$. L'efficacité réelle est plus petite que celle de la machine idéale parce que dans la machine réelle, il y a des irréversibilités.

Cycle à double surchauffe

22. Le cycle décrit par le fluide est réalisé dans le document-réponse. L'énergie coûteuse est toujours celle pour passer de 1 à 2' mais il faut maintenant y ajouter celle pour la surchauffe de 4 à 4'. Pour l'énergie utile, il y a la première détente de 2' à 4, puis la seconde de 4' à 5. On procède par lecture sur le graphique pour : $h_4 \simeq 3000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $h_{4'} \simeq 3360 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $h_5 \simeq 2230 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. On a donc $\eta' = \frac{h_{2'} - h_4 + h_{4'} - h_5}{h_{2'} - h_1 + h_{4'} - h_4}$. On trouve à nouveau $\eta' \simeq 0,42$. On aurait dû trouver une petite amélioration mais la lecture assez imprécise des enthalpies ne le permet pas. Ce cycle avait pour but de diminuer la quantité de liquide dans la turbine de détente, de ce point de vue, c'est mieux puisque $x_{vap}(5) > x_{vap}(3)$.

Problème n° 2 – Centrale nucléaire

Centrale PSI 2024

A. Contrôle de la concentration en bore dans le circuit primaire

Titration pH-métrique

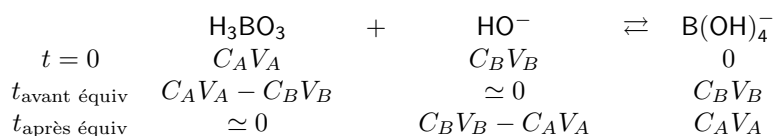
1. On effectue l'addition membre à membre des deux réactions proposées pour obtenir la réaction demandée $\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{M} \rightleftharpoons \text{C}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. Dans ces conditions, la constante d'équilibre est le produit des deux constantes de chaque réaction. On a $K = K_a K_2 = 10^{-4,25}$. Cette réaction est peu avancée, on peut donc bien voir l'acide borique comme un acide faible.

2. La constante de la réaction est $K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{C}^-}}{a_{\text{H}_3\text{BO}_3} a_{\text{M}}^2} = \frac{K_{app}}{a_{\text{M}}^2}$. On peut donc écrire $pK = pK_{app} + 2 \log a_{\text{M}}$ d'où $pK_{app} = pK - 2 \log \frac{[\text{M}]}{c^\circ}$.

3. À l'équivalence, on a $C_B V_B = C_0 V_0$ avec $V_0 = 10\text{ mL}$ d'où $C_0 = \frac{C_B V_B}{V_0} = 0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note $V_A = 200\text{ mL}$. Pour déterminer les valeurs de x , on utilisera la demi-équivalence puisque $pH_{1/2} = pK_{app}$. On peut écrire $pH_{1/2} = pK_{app} = pK - 2 \log \frac{x}{M_D V_A c^\circ}$. On peut donc écrire que $x = M_D V_A c^\circ 10^{\frac{-pH_{1/2} + pK}{2}}$. Pour la courbe (c), on lit $pH_{1/2} = 5,75$, cela donne $x_c = 6,5\text{ g}$. Pour la solution (b), on lit $pH_{1/2} = 7,25$ et pour la solution (a) $pH_{1/2} = 9,25$. Cela permet d'obtenir $x_b = 1,2\text{ g}$ et $x_c = 0,1\text{ g}$.

Titration conductimétrique

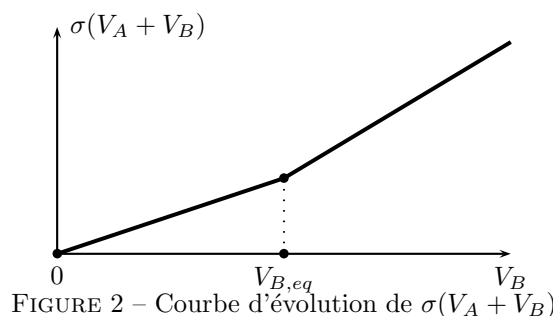
4. Commençons par faire un tableau d'avancement en quantité de matière de la réaction de dosage :



On utilise la loi de KOHLRAUSCH $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$ en négligeant la contribution des ions H_3O^+ car ils ne sont jamais en quantité notable dans la solution. Il ne faut pas oublier que lors du dosage, on ajoute au système des ions sodium Na^+ dont la quantité de matière est toujours exprimée par $C_B V_B$. Il faut aussi prendre en compte le fait que le volume de la solution est, au cours du dosage, $V_A + V_B$. On a $\sigma = \lambda_{\text{B(OH)}_4^-} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$ avant

l'équivalence et $\sigma = \lambda_{\text{B(OH)}_4^-} \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{HO}^-} \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$ après l'équivalence.

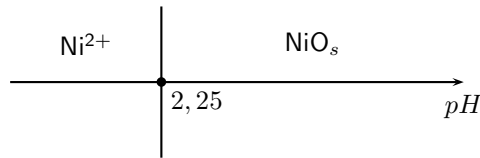
5. L'allure de $(V_A + V_B)\sigma$ est représentée à la figure 2. Avant l'équivalence, on a $\sigma(V_A + V_B) = (\lambda_{\text{B(OH)}_4^-} + \lambda_{\text{Na}^+})C_B V_B$, c'est l'équation d'une droite qui passe par l'origine. Après l'équivalence, on a une fonction affine qui a pour coefficient directeur $(\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})C_B$. Cela représente une droite de pente plus élevée qu'avant l'équivalence puisque $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{B(OH)}_4^-}$. On repère l'équivalence comme le point de rupture des pentes.

FIGURE 2 – Courbe d'évolution de $\sigma(V_A + V_B)$

B. Étude de la contamination des circuits par les produits d'activation

Préliminaire

6. La réaction étudiée est $\text{NiO}_s + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ de constante K_4 avec $pK_4 = -3,5$. On en déduit que $K_4 = 3,16 \times 10^3 = \frac{[\text{Ni}^{2+}]c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$. À la frontière, la concentration est de $0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ cela permet de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Ni}^{2+}]c^\circ}{K_4}} = 5,6 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On trouve $pH = 2,25$. Si $pH < 2,25$ alors $Q < K_4$, alors la

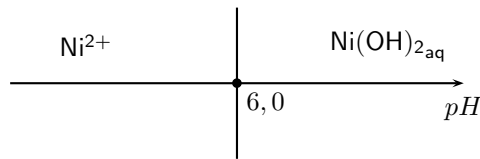
FIGURE 3 – Domaine d'existence de NiO_s

réaction va se déplacer dans le sens direct et former des ions Ni^{2+} . Les domaines d'existence du solide et de prédominance des ions est fourni à la figure 3.

7. L'oxyde de nickel va sans doute par **sédimentation** sous l'effet de la gravité, se rassembler au fond de l'eau. Le rayonnement émis sera amoindri par la couche d'eau. Si $pH = 3$, on n'a pas beaucoup d'ions Ni^{2+} qui vont se répartir dans toute l'eau disponible du circuit primaire, les chances sont moindres d'exposer les intervenants qui réalisent les opérations de maintenance.

Modèle de Palmer

8. L'équation de la réaction est $\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ de constante d'équilibre $K_5 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}]c^\circ{}^2}$ que l'on peut écrire différemment en posant $h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$, cela donne $K_5 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}]h^2}{[\text{Ni}^{2+}]}$. La frontière se situe à la position telle qu'il y a équirépartition de la quantité de matière en espèces dissoutes de nickel : $[\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}] = [\text{Ni}^{2+}]$. On en déduit que cela correspond à $h^2 = K_5$ ou bien $pH = -\log h = \frac{1}{2}pK_5 = 6$. Si $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ alors $Q < K_5$ la réaction évolue dans le sens direct qui est celui de la formation de $\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}$. Le domaine de prédominance est représenté à la figure 4.

FIGURE 4 – Domaine de prédominance de $\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}$

9. La réaction $\text{NiO}_s + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}$ correspond à l'addition des réactions 4 et 5. Sa constante d'équilibre est $K = K_4K_5 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}]}{c^\circ}$. C'est une voie de solubilisation de l'oxyde de nickel, l'autre voie étant la réaction 4 de constante $K_4 = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^\circ h^2}$. On en déduit que la solubilité s est la somme des contributions comme proposé dans l'énoncé $s = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{aq}}]$. On en déduit que $s = c^\circ K_4(K_5 + h^2)$. On a deux cas à envisager : si $h^2 \gg K_5$ alors $s \simeq c^\circ K_4 h^2$ et si $h^2 \ll K_5$ alors $s \simeq c^\circ K_4 K_5$. Il serait préférable d'étudier $\log \frac{s}{c^\circ}$ plutôt que $\log s$ puisque s est dimensionnée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a donc pour les pH bas, $\log \frac{s}{c^\circ} = -pK_4 - 2pH$ et ensuite au-delà de $pH = 6$, on aura $\log \frac{s}{c^\circ} = -(pK_4 + pK_5)$.

10. Le programme *Python* est complété par les instructions suivantes :

```
def K4(T): # Température T en kelvins
    return 10**(-6,093+5513,46/T)
def K5(T): # Température T en kelvins
    return 10**(6,09-7282,7/T -0,009476T)
# Température en kelvins
T=573,15
# Valeur du pH de l'eau à la température T
pHen=5,7
# Part y1 = [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
y1[i]=100*(1/(1+K5/h**2))
# Part y2 = [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
y2[i]=100*(1/(h**2/K5+1))
```

```
pltplot(pH,y1) # Courbe relative à [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
pltplot(pH,y2, linestyle='--') # Courbe relative à [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
```

Modèle de Tremaine et Leblanc

11. On a $K_{s3} = \frac{[\text{Ni(OH)}_3^-]h}{c^0}$. Pour étudier la question posée, il faut envisager la réaction $\text{Ni(OH)}_{2\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ qui possède la constante d'équilibre $K' = \frac{K_{s3}}{K_4K_5} = \frac{[\text{Ni(OH)}_3^-]h}{[\text{Ni(OH)}_{2\text{aq}}]}$. À la frontière, on a $[\text{Ni(OH)}_3^-] = [\text{Ni(OH)}_{2\text{aq}}]$. On en déduit que $h = \frac{K_{s3}}{K_4K_5} = 5 \times 10^{-10}$ d'où $\boxed{pH = 9,3}$. La représentation du diagramme de prédominance est réalisé à la figure 5.

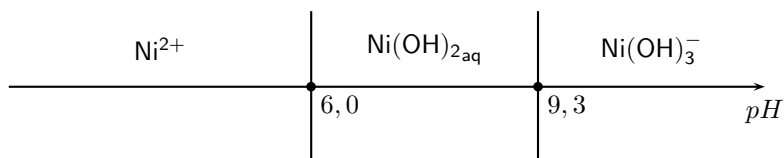


FIGURE 5 – Domaine de prédominance des espèces solubles du nickel

12. Il y a maintenant 3 voies de solubilisation pour l'oxyde de nickel, on a donc $s = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni(OH)}_{2\text{aq}}] + [\text{Ni(OH)}_3^-]$. En remplaçant chaque concentration par son expression en fonction des constantes d'équilibre, on arrive à $s = c^0(K_4K_5 + K_4h^2 + \frac{K_{s3}}{h})$. Il faut donc dériver cette expression pour obtenir le minimum de solubilité. On trouve $\frac{ds}{dh} = 0 = c^0(2K_4h - \frac{K_{s3}}{h^2})$. On a donc $h_{\min} = \left(\frac{K_{s3}}{2K_4}\right)^{1/3}$. Cela permet de trouver $pH = -\log h = \frac{1}{3}(pK_{s3} + \log 2 - pK_4)$. Aux deux températures, on a $pK_{s3} = 17,8$, à 300°C $pK_4 = -3,5$ et à 90°C $pK_4 = -9,1$. On en déduit les deux valeurs du minimum de solubilité : $\boxed{pH_{\min}^{300^\circ\text{C}} = 7,2 \text{ et } pH_{\min}^{90^\circ\text{C}} = 9,1}$. On peut voir que cela correspond bien aux deux graphiques proposés par l'énoncé.

13. Si on ne choisit pas correctement le pH , l'oxyde de nickel NiO_s va se solubiliser dans l'eau du circuit primaire. Il va alors représenter un danger plus important pour les intervenants car on va retrouver le nickel dans la $\boxed{\text{totalité du circuit primaire}}$ au lieu de le laisser confiné dans le cœur du réacteur.



CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Épreuve : Physique-Chimie 1 PSI

Ne rien porter sur cette feuille avant d'avoir complètement rempli l'entête

Document réponse

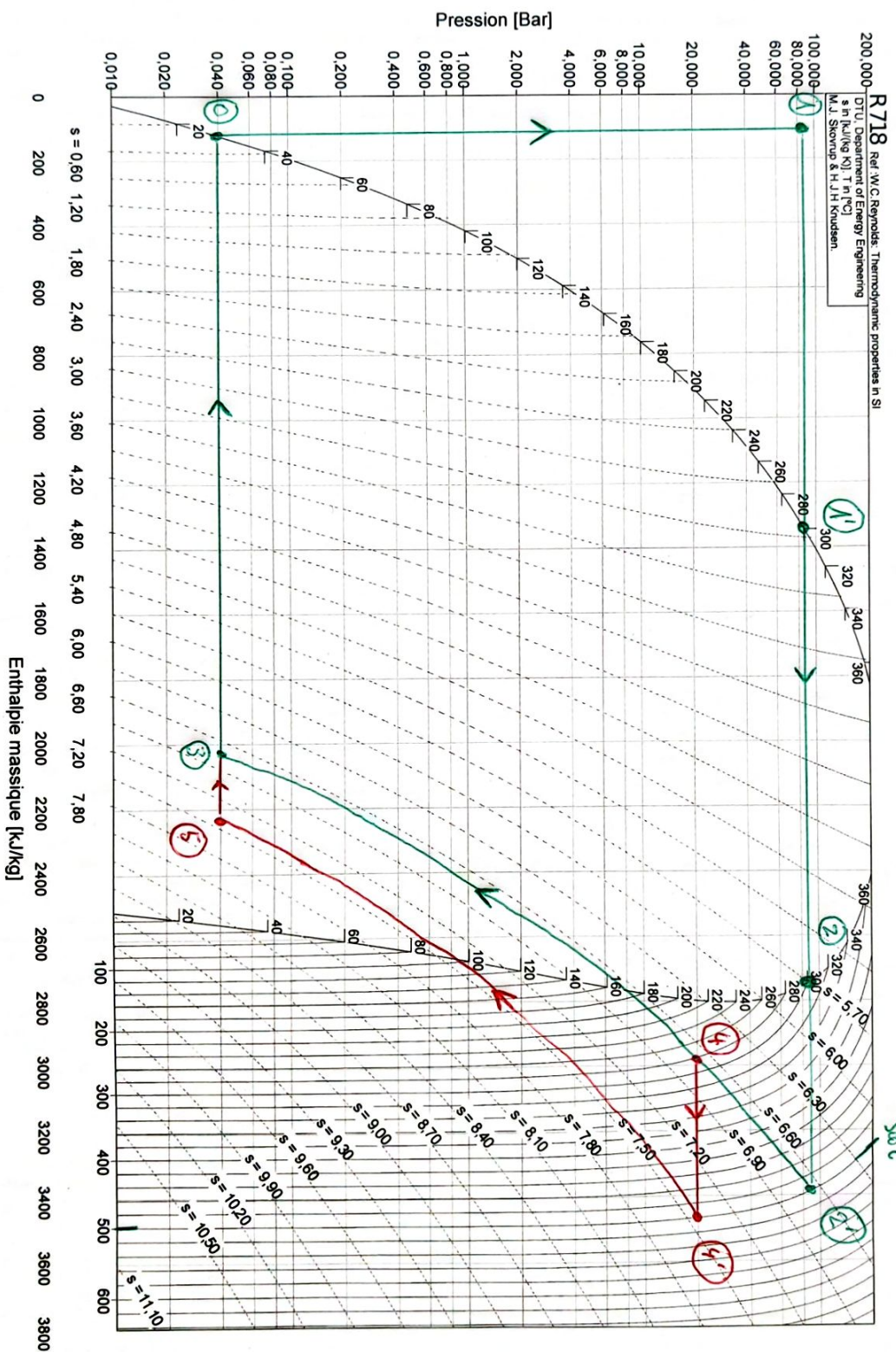


Diagramme des frigorigères:
La pression est exprimée en bar, l'entropie massique en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, l'enthalpie massique en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et la température en $^{\circ}\text{C}$.