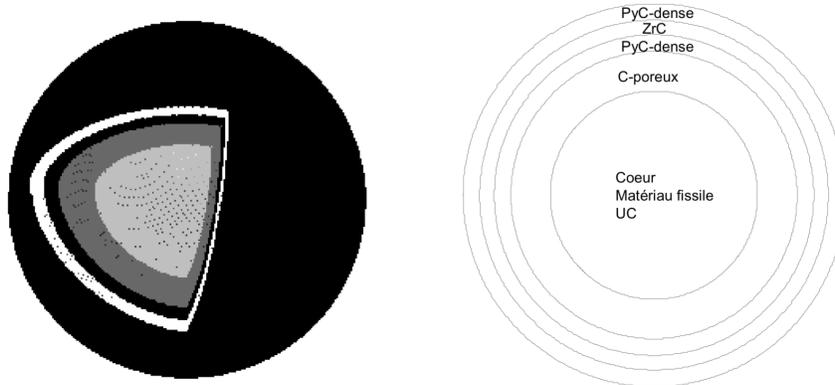


DM 3

Thermodynamique, Cinétique chimique, Cristallographie

Exercice 1 : Le combustible nucléaire

Le combustible de certains type de centrales nucléaires est constitué de petites sphères multicouches appelées particules TRISO (voir figure suivante). Le cœur, constitué de matériau fissile, est entouré de plusieurs couches successives ayant pour rôles d'assurer la protection du noyau et le confinement des produits de fission. Le cœur de la particule est constitué de carbure d'uranium UC et la couche de céramique et faite de carbure de zirconium ZrC.



Le tableau suivant récapitule les propriétés et dimensions des différentes couches (les rayons sont donnés en micromètres et les conductivités thermiques en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) :

Couche	Position	Rayon extérieur	Conductivité thermique
Carbure d'uranium (UC)	$r < r_1$	$r_1 = 250$	$\lambda_1 = 12$
Carbone poreux	$r_1 < r < r_2$	$r_2 = 345$	$\lambda_2 = 0,5$
Carbone pyrolytique (PyC) dense	$r_2 < r < r_3$	$r_3 = 385$	$\lambda_3 = 4$
Carbure de zirconium (ZrC)	$r_3 < r < r_4$	$r_4 = 420$	$\lambda_4 = 20$
Carbone pyrolytique (PyC) dense	$r_4 < r < r_5$	$r_5 = 460$	$\lambda_5 = 4$

La puissance par unité de volume produite sous forme d'énergie thermique dans le matériau fissile UC sera notée σ_Q . La conductivité thermique de la couche numérotée i sera notée λ_i (i allant de 1 à 5).

Q.1 Donner la loi de Fourier en indiquant les unités des différentes grandeurs.

Q.2 L'équation de la chaleur pour le centre de la particule en tenant compte du terme de production s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_Q + \sigma_Q$$

Que traduit cette équation ? Interpréter physiquement les différents termes.

Q.3 En régime stationnaire, à quoi se réduit cette équation ?

On se place en régime stationnaire dans la suite de cet exercice. On donne l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques d'un champ scalaire $\psi(r, \theta, \phi)$:

$$\Delta\psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$

Q.4 Déterminer $T(r)$ pour $r < r_1$. On notera T_0 la température en $r = 0$.

Q.5 Calculer numériquement la variation de température entre les abscisses $r = 0$ et $r = r_1$ si la puissance volumique σ_Q vaut $5,0 \times 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$.

Afin de calculer la température dans les différentes couches de la particule TRISO, nous allons utiliser le concept de résistance thermique.

Q.6 Donner la définition de la résistance thermique R_{th} d'un matériau soumis à un écart de température $T_1 - T_2$ (avec $T_1 > T_2$) impliquant un flux thermique Φ_{th} .

Q.7 Déterminer le flux thermique en coordonnées sphériques et le mettre sous la forme :

$$\Phi_{th} = B \frac{dT}{d\left(\frac{1}{r}\right)}$$

où la constante B est à exprimer en fonction des données du problème. On rappelle que le gradient d'un champ scalaire $\psi(r, \theta, \phi)$ s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\vec{\nabla}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial r}\vec{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\vec{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\phi}\vec{e}_\phi$$

Q.8 Exprimer la résistance thermique $R_{th,12}$ d'une coque comprise entre un rayon r_1 et r_2 (avec $r_1 < r_2$).

Q.9 Calculer numériquement les résistances thermiques des 4 coques $R_{th,12}$, $R_{th,23}$, $R_{th,34}$, $R_{th,45}$.

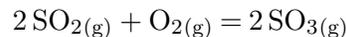
Q.10 En déduire les températures aux interfaces T_1 , T_2 , T_3 et T_4 si la température extérieure T_5 vaut 1300 K.

La centrale nucléaire a une puissance thermique $P_{th} = 600 \text{ MW}$ et une puissance électrique $P_e = 300 \text{ MW}$. On considère que les particules TRISO sont disposées dans le réacteur suivant un empilement cubique simple (particules aux sommets de la maille cubique). On rappelle que la puissance volumique dégagée par le combustible nucléaire est $\sigma_Q = 5,0 \times 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$.

Q.11 Déterminer le nombre de particules TRISO nécessaires au fonctionnement du réacteur. Quel volume en m^3 cela représente-t-il ? Pour cette question, toute démarche de recherche, même incomplète, sera prise en compte.

Exercice 2 : Oxydation du dioxyde de soufre

En phase gazeuse, l'oxydation du dioxyde de soufre conduit à la formation de trioxyde de soufre, selon la réaction équilibrée suivante :



Données : On prendra la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ puis à 25°C :

	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{SO}_{3(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-296,8	0	-395,7	0
S_m^0 (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	248	205	256,4	191,5
$C_{p,m}^0$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	47,8	31,6	65,3	29,8

Q.1 Calculer, à $T_0 = 298 \text{ K}$:

- a) L'enthalpie standard de réaction. Interpréter son signe.
- b) L'entropie standard de réaction. Interpréter son signe.
- c) L'enthalpie libre standard de réaction.
- d) La constante d'équilibre K^0 .

Q.2 Dans quel sens la réaction évolue-t-elle quand on élève la température, à pression constante ? Justifier la réponse.

Q.3 Indiquer l'influence, à température constante, de la pression totale sur le taux de conversion à l'équilibre du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

On se place à $T_1 = 750 \text{ K}$. Le mélange initial est constitué par $n_1 = 100 \text{ mol}$ de dioxyde de soufre et par $n_0 = 50 \text{ mol}$ de dioxygène. La réaction conduit, sous une pression P_1 et à la température T_1 à un état d'équilibre caractérisé par un avancement $\xi_1 = 48 \text{ mol}$.

Q.4 En justifiant votre réponse et en explicitant vos hypothèses, déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à la température T_1 .

Q.5 Déterminer la quantité de matière de chaque composé à l'équilibre. Exprimer la valeur des pressions partielles des différents composés en fonction de la pression totale P_1 .

Q.6 En déduire la valeur de P_1 .

Un mélange gazeux sortant d'un four présente la composition molaire suivante : 8% de dioxyde de soufre, 12% de dioxygène et 80% de diazote. Ce mélange gazeux est introduit en continu dans un réacteur fonctionnant en régime stationnaire et à pression constante au sein duquel l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est réalisée selon la réaction étudiée. Le diazote se comporte comme un gaz inerte. On considérera 100 mol de mélange gazeux à l'entrée du réacteur à la température T_1 .

On suppose que le réacteur fonctionne de manière isotherme à la température T_1 dans un premier temps. On observe que 98% du SO_2 est oxydé en SO_3 .

Q.7 Quelle est la valeur de l'avancement ξ_2 de la réaction dans ce cas ?

Q.8 En considérant que l'état d'équilibre est établi à la sortie du réacteur, déterminer P_2 .

Q.9 Calculer la quantité de chaleur Q_p échangée entre le système et l'extérieur.

Le réacteur fonctionne maintenant de façon adiabatique et sous une pression constante $P_3 = 1 \text{ bar}$. Le mélange gazeux précédent est toujours introduit à T_1 . Dans ce cas, on constate que 60% du SO_2 est oxydé en SO_3 .

Q.10 Déduire de la valeur de l'avancement ξ_3 et du bilan énergétique, la valeur de la température T_3 des gaz à leur sortie du réacteur.

Q.11 Calculer le quotient réactionnel Q_r de la réaction à la sortie du réacteur ainsi que la constante d'équilibre $K^0(T_3)$. Quelle remarque peut-on faire ?