

Centrale-Supélec 2024, filière PSI, épreuve de Physique-Chimie 1

Corrigé proposé par JPh Caniparoli ; contact (erreurs, ...) : artefact.act@wanadoo.fr

Partie I Étude du circuit primaire

I.A - Évolution de la température entre le cœur du combustible et le fluide caloporteur

Q1) La surface latérale d'un crayon vaut πdH , soit pour l'ensemble des crayons

$$S_{\text{tot}} = \pi dNH = \pi \times 9,5 \times 10^{-3} \times 41448 \times 3,66 = 4,53 \times 10^3 \text{ m}^2$$

Q2) On effectue un bilan thermique en régime stationnaire sur le volume de combustible compris entre les cylindres d'axe Oz , de rayons r et $r + dr$ de hauteur NH . En notant $\phi_{\text{cd}}(r)$ le flux conductif orienté selon les r croissants, ce volume :

— reçoit le flux $\phi_{\text{cd}}(r)$ et cède le flux $\phi_{\text{cd}}(r + dr)$ par conduction ;

— reçoit la puissance thermique $P_V dV$ générée par les désintégrations radioactives.

Le bilan s'écrit en régime stationnaire

$$0 = \frac{dU}{dt} = \phi_{\text{cd}}(r) - \phi_{\text{cd}}(r + dr) + P_V dV = -\frac{d\phi_{\text{cd}}}{dr} dr + P_V dV$$

Le volume élémentaire a pour expression

$$dV = 2\pi r dr NH$$

Les transferts sont supposés uniquement radiaux, donc la température ne dépend que de la variable r , et la loi de Fourier s'écrit

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda_2 \overrightarrow{\text{grad}} T = -\lambda_2 \frac{dT}{dr} \vec{e}_r$$

ce qui conduit à l'expression du flux thermique à travers un cylindre d'axe Oz de rayon r

$$\phi_{\text{cd}}(r) = \iint \vec{j}_{\text{cd}} \cdot d\vec{S} = \iint -\lambda_2 \frac{dT}{dr} \vec{e}_r \cdot dS \vec{e}_r = -\lambda_2 \frac{dT}{dr} \iint dS = -2\pi \lambda_2 NH r \frac{dT}{dr}$$

Le bilan s'écrit

$$0 = -\frac{d\phi_{\text{cd}}}{dr} dr + P_V dV = 2\pi \lambda_2 NH \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) dr + P_V 2\pi r dr NH$$

ce qui conduit après simplification (division par $2\pi \lambda_2 NH dr$) à l'équation différentielle

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + \frac{P_V}{\lambda_2} r = 0$$
$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + Ar = 0 ; A = \frac{P_V}{\lambda_2}$$

Q3) On intègre une première fois l'équation précédente

$$r \frac{dT}{dr} = -\frac{Ar^2}{2} + B ; \frac{dT}{dr} = -\frac{Ar}{2} + \frac{B}{r} = -\frac{Ar}{2} = -\frac{P_V}{2\lambda_2} r$$

où $B = 0$ pour éviter la divergence de $\frac{dT}{dr}$, donc du flux conductif en $r = 0$.

Remarque : le bilan sur un cylindre de rayon $r < R_3$, possible car P_V est uniforme conduit directement à cette forme.

Puis en intégrant une seconde fois entre R_3^- et r

$$T(r) - T(R_3^-) = T(r) - T_2 = \int_{R_3}^r -\frac{P_V}{2\lambda_2} r dr = \frac{P_V}{4\lambda_2} (R_3^2 - r^2)$$

Remarque : on vérifie la cohérence du résultat en calculant $\phi_{cd}(R_3)$ égal à la puissance totale P_1 dégagée par le combustible

$$\phi_{cd}(R_3) = -\lambda_2 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R_3} 2\pi R_3 NH = P_V \pi R_3^2 NH = P_V \mathcal{V}_{\text{combustible}} = P_1$$

Q4) *Remarque* : la notion de transfert conducto-convectif entre deux solides (le combustible et la gaine) semble étonnant. On peut supposer qu'il s'agit de modéliser une résistance de contact pour un contact non parfait.

On utilise la continuité du flux en $r = R_3$ pour l'ensemble des N crayons, égal en régime stationnaire à la puissance totale P_1 dégagée par le combustible. En utilisant la loi de Newton pour la surface latérale totale du combustible, égale à $2\pi R_3 NH$:

$$P_1 = \pi R_3 NH h_2 (T_2 - T_3) : T_3 = T_2 - \frac{P_1}{2\pi R_3 NH h_2}$$

puis en exprimant $R_3 = d/2 - e$

$$T_3 = T_2 - \frac{P_1}{\pi(d-2e)NH h_2}$$

Q5) La gaine ne contient pas de source : en régime stationnaire il y a conservation du flux, égal à P_1 . L'expression générale du flux est analogue à celle utilisé dans le combustible, en modifiant la valeur de la conductivité, ce qui conduit à l'équation

$$\phi_{cd}(R_3 < r < R_4) = -\lambda_3 \frac{dT}{dr} 2\pi r NH = P_1 : \frac{dT}{dr} = \frac{-P_1}{2\pi\lambda_3 NH} \frac{1}{r}$$

On intègre cette relation entre R_4^- et $R_3 < r < R_4$:

$$T(r) - T(R_4^-) = T(r) - T_4 = \int_{R_4}^r \frac{-P_1}{2\pi\lambda_3 NH} \frac{dr}{r} = \frac{P_1}{2\pi\lambda_3 NH} \ln\left(\frac{R_4}{r}\right)$$

On fait apparaître dans cette relation $S_{\text{tot}} = \pi d NH$ pour obtenir

$$T(R_3 < r < R_4) = T_4 + \frac{P_1 d}{2\lambda_3 S_{\text{tot}}} \ln\left(\frac{R_4}{r}\right)$$

Q6) Il reste à exprimer la conservation du flux à l'interface gaine-eau ($r = R_4$). De manière analogue à l'interface combustible-gaine :

$$P_1 = 2\pi R_4 N H h_3 (T_4 - T_5) = S_{\text{tot}} h_4 (T_4 - T_5)$$

$$T_4 = T_5 + \frac{P_1}{S_{\text{tot}} h_4}$$

On calcule ensuite à partir de $T_5 = 303^\circ\text{C}$:

$$T_4 = 303 + \frac{2776 \times 10^6}{4,53 \times 10^3 \times 25 \times 10^3} = 328^\circ\text{C}$$

$$T_3 = T_4 + \frac{P_1 d}{2\lambda_3 S_{\text{tot}}} \ln\left(\frac{R_4}{R_3}\right) = T_4 + \frac{P_1 d}{2\lambda_3 S_{\text{tot}}} \ln\left(\frac{d}{d-2e}\right)$$

$$T_3 = 328 + \frac{2776 \times 10^6 \times 9,5 \times 10^{-3}}{2 \times 16 \times 4,53 \times 10^3} \times \ln\left(\frac{9,5}{9,5 - 2 \times 0,6}\right) = 352^\circ\text{C}$$

$$T_2 = T_3 + \frac{P_1}{\pi(d-2e)NHh_2}$$

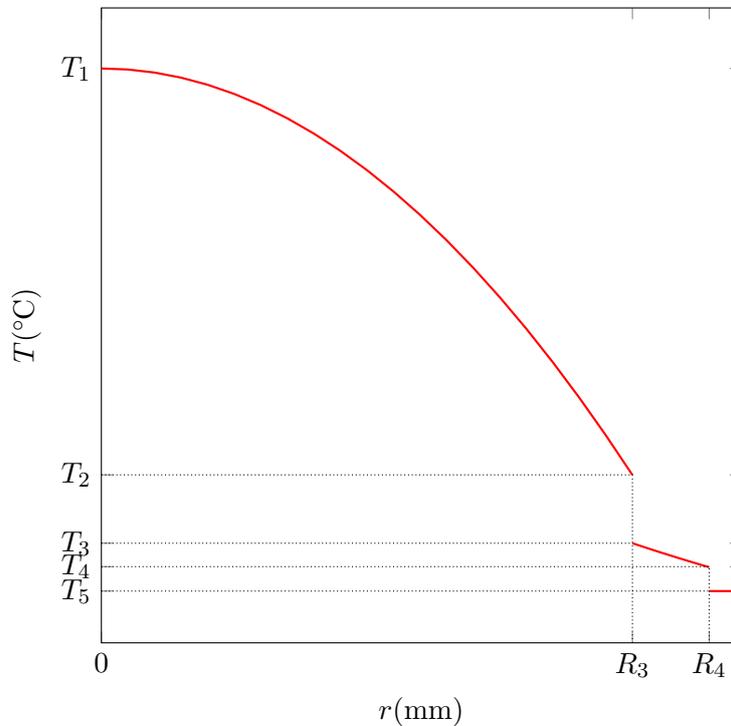
$$T_2 = 352 + \frac{2776 \times 10^6}{\pi \times (9,5 \times 10^{-3} - 2 \times 0,6 \times 10^{-3}) \times 41448 \times 3,66 \times 10 \times 10^3} = 422^\circ\text{C}$$

et finalement, au centre du combustible ($r = 0$), en utilisant $P_1 = P_V \pi R_3^2 N H$

$$T_1 = T_2 + \frac{P_V R_3^2}{4\lambda_2} = T_2 + \frac{P_1}{4\pi\lambda_2 N H}$$

$$T_1 = 422 + \frac{2776 \times 10^6}{\pi \times 4 \times 3,5 \times 41448 \times 3,66} = 838^\circ\text{C}$$

Q7) Le profil de température est le suivant



Q8) Une panne de pressurisateur entraîne une baisse de pression dans le circuit primaire, donc une baisse de température de vaporisation de l'eau, d'où un risque de vaporisation de l'eau, qui conduit à une mauvaise évacuation de la puissance dégagée par le combustible (diminution du coefficient d'échange, perturbation des pompes de circulation) et à un risque d'accident par fusion du combustible (accident de Three Miles Island).

I.B - Prise en compte de dépendances longitudinales pour la puissance thermique volumique et la température

Q9) On applique le premier principe pour l'écoulement stationnaire de l'eau entre z et $z + dz$, qui reçoit uniquement la puissance thermique générée par les réactions de fission :

$$D_m(h(z + dz) - h(z)) = D_m \frac{dh}{dz} dz = D_m c_5 \frac{dT}{dz} dz = \delta \mathcal{P}_{th}$$

Les transferts thermiques étant uniquement radiaux, la puissance reçue par l'eau entre z et $z + dz$ est la puissance dégagée entre les mêmes cotes par le combustible, égale à $P_V(z)dV = P_V(z)\pi R_4^2 dz$:

$$D_m c_5 \frac{dT}{dz} dz = P_V(z)\pi R_4^2 dz$$

soit après simplification par dz

$$D_m c_5 \frac{dT}{dz} = P_V(z)\pi R_4^2$$

Q10) On utilise la forme donnée de la puissance volumique $P_V(z)$ pour obtenir l'équation différentielle en $T(z)$:

$$D_m c_5 \frac{dT}{dz} = \pi R_4^2 P_0 \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) : \frac{dT}{dz} = \frac{\pi R_4^2 P_0}{D_m c_5} \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

qui s'intègre entre les extrémités du crayon ($z = 0, T(0) = T_e$ et $z = H, T(H) = T_s$)

$$T_s - T_e = \frac{\pi R_4^2 P_0}{D_m c_5} \int_0^H \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) dz = \frac{R_4^2 H P_0}{D_m c_5} \left[\cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right]_0^H$$

$$T_s - T_e = \frac{2R_4^2 H P_0}{D_m c_5}$$

De même en intégrant entre $z = 0$ et z

$$T(z) - T_e = \frac{R_4^2 H P_0}{D_m c_5} \left(1 - \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right)\right) = \frac{T_s - T_e}{2} \left(1 - \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right)\right)$$

$$T(z) = T_e + \frac{T_s - T_e}{2} \left(1 - \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right)\right)$$

Q11) La continuité du flux radial à l'interface $r = R_4$ entre z et $z + dz$ s'écrit

$$P_V(z)\pi R_4^2 dz = h_{cc}(T_p(z) - T(z))2\pi R_4 dz : T_p(z) = T(z) + \frac{P_0 R_4}{2h_{cc}} \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

soit, en exprimant $T(z)$ et P_0 à l'aide de la question précédente, et

$$T_p(z) = T_e + \frac{T_s - T_e}{2} \left(1 - \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right)\right) + \frac{D_m c_5 (T_s - T_e)}{4h_{cc} R_4 H} \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

d'où

$$\frac{T_p(z) - T_e}{T_s - T_e} = \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) + \frac{D_m c_5}{2h_{cc} R_4 H} \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right] = \frac{1}{2} \left[1 + B \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) + C \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right]$$

où

$$B = -1 ; C = \frac{D_m c_5}{2h_{cc} R_4 H}$$

Q12) La puissance volumique est indépendante de r et les transferts thermiques sont supposés radiaux comme dans la première partie : on peut adapter le profil de température établi à la question Q3 :

$$T(r, z) - T_p(z) = \frac{P_V(z)}{4\lambda_2} (R_4^2 - r^2) = \frac{P_V(z) R_4^2}{4\lambda_2} \left(1 - \frac{r^2}{R_4^2} \right) = \frac{P_0 R_4^2}{4\lambda_2} \left(1 - \frac{r^2}{R_4^2} \right) \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

On exprime $T_p(z)$ grâce à la question précédente :

$$T(r, z) = T_e + \frac{T_s - T_e}{2} \left[1 + B \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) + C \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right] + \frac{P_0 R_4^2}{4\lambda_2} \left(1 - \frac{r^2}{R_4^2} \right) \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

On utilise ici encore la relation de la question Q10 : $T_s - T_e = \frac{2R_4^2 H P_0}{D_m c_5}$ pour obtenir

$$T(r, z) = T_e + \frac{T_s - T_e}{2} \left[1 + B \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) + C \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right] + \frac{D_m c_5 (T_s - T_e)}{8\lambda_2 H} \left(1 - \frac{r^2}{R_4^2} \right) \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

soit

$$\frac{T(r, z) - T_e}{T_s - T_e} = \frac{1}{2} \left[1 + B \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right] + \left[\frac{C}{2} + \frac{D_m c_5}{8\lambda_2 H} \left(1 - \frac{r^2}{R_4^2} \right) \right] \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

expression de la forme

$$\frac{T(r, z) - T_e}{T_s - T_e} = \frac{1}{2} \left[1 + D \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right] + \left[E + F \left(1 - \frac{r^2}{R_4^2} \right) \right] \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right)$$

avec

$$D = -1 ; E = \frac{C}{2} = \frac{D_m c_5}{4h_{cc} R_4 H} ; F = \frac{D_m c_5}{8\lambda_2 H}$$

Q13) Sur l'axe de la barre de combustible, $r = 0$ d'où

$$T_c(z) = T(0, z) = T_e + \frac{T_s - T_e}{2} \left[1 + D \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) + 2(E + F) \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right]$$

Puis en exprimant les constantes D , E et F :

$$T_c(z) = T_e + \frac{T_s - T_e}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) + \frac{D_m c_5}{2H} \left(\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2} \right) \sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right]$$

Q14) On dérive l'expression précédente pour déterminer le maximum de température sur l'axe :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{T_s - T_e}{2} \frac{H}{\pi} \left[\sin\left(\frac{\pi z}{H}\right) + \frac{D_m c_5}{2H} \left(\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2} \right) \cos\left(\frac{\pi z}{H}\right) \right]$$

La condition d'annulation de cette dérivée s'écrit

$$\tan\left(\frac{\pi z}{H}\right) = -\frac{D_m c_5}{2H} \left(\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2} \right)$$

Soit, comme $0 < z < H$

$$\frac{\pi z_{\max}}{H} = \pi - \arctan\left(\frac{D_m c_5}{2H} \left(\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2} \right)\right)$$

$$z_{\max} = H - \frac{H}{\pi} \arctan\left(\frac{D_m c_5}{2H} \left(\frac{1}{h_{cc} R_4} + \frac{1}{2\lambda_2} \right)\right)$$

$$z_{\max} = 3,66 \times \left(1 - \frac{1}{\pi} \arctan\left[\left(\frac{0,3 \times 5750}{2 \times 3,66} \right) \times \left(\frac{2}{33 \times 10^4 \times 9,5 \times 10^{-3}} + \frac{1}{2 \times 3,5} \right) \right] \right) = 1,86 \text{ m}$$

Dans l'expression de la température le terme en sinus est prédominant, donc le maximum est situé pratiquement en $H/2$.

On calcule ensuite

$$T_{c, \max} = 971 \text{ }^\circ\text{C}$$

Cette température est largement inférieure à la température de fusion du combustible, mais la circulation correcte d'eau de refroidissement est nécessaire.

Q15) L'eau de refroidissement s'échauffe au fur et à mesure de son écoulement le long du crayon, ce qui tend à élever la température de la paroi avec z , tandis que la puissance à évacuer est maximale au milieu de la longueur du crayon ($z = H/2$), d'où un écart entre température de la paroi et température de l'eau maximal pour $z = H/2$. La combinaison des deux effets conduit à un maximum de température de la paroi pour $z > H/2$. Aux extrémités du crayon, la puissance à évacuer est nulle, donc la température de paroi est égale à la température de l'écoulement ($T_p(0) = 284 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_p(H) = 322 \text{ }^\circ\text{C}$)

La valeur maximale de la température de paroi est inférieure à $345 \text{ }^\circ\text{C}$, température de vaporisation de l'eau sous 155 bar, ce qui respecte un critère de sécurité, puisqu'en conditions normales de fonctionnement (pression, débit d'écoulement, puissance libérée par le combustible), l'eau de risque pas de se vaporiser au contact du crayon.

Partie II Étude du circuit secondaire

II.A - Préliminaire

Q16) En l'absence de variation d'énergie mécanique, le premier principe pour un système fermé s'écrit $dU = \delta W + \delta Q$.

À un système ouvert comprenant délimité par une surface de contrôle Σ , et présentant une entrée et une sortie, on associe entre les instants t et $t + dt$ le système fermé Σ^* formé à l'instant t du fluide contenu dans Σ et de la masse de fluide entrant dans Σ entre t et $t + dt$. À l'instant $t + dt$ il est formé du fluide contenu dans Σ et du fluide qui est sorti de Σ pendant dt .

D'après l'extensivité de l'énergie interne

$$U_{\Sigma^*}(t) = U_{\Sigma}(t) + \delta m_{\text{entrant}} u_e = U_{\Sigma}(t) + D_{me} u_e dt$$

$$U_{\Sigma^*}(t + dt) = U_{\Sigma}(t) + \delta m_{\text{sortant}} u_s = U_{\Sigma}(t + dt) + D_{ms} dt u_s$$

où $\delta m_{\text{entrant}} = D_{me} dt$ est la masse de fluide d'énergie interne u_e entrant dans Σ entre t et $t + dt$ avec le débit massique D_{me} , de même pour la masse de fluide sortant $\delta m_{\text{sortant}}$.

En régime stationnaire, la conservation de la masse implique $D_{me} = D_{ms} = D_m$, et la conservation des grandeurs dans Σ implique $U_{\Sigma}(t) = U_{\Sigma}(t + dt)$. La variation d'énergie interne du système fermé Σ^* entre t et $t + dt$ s'écrit

$$dU_{\Sigma^*} = U_{\Sigma^*}(t + dt) - U_{\Sigma^*}(t) = D_m(u_s - u_e)dt$$

Le travail des forces de pression du fluide amont et du fluide aval sur le fluide contenu dans Σ^* pendant dt s'écrit, en supposant l'écoulement unidimensionnel

$$\delta W_{\text{amont}} = p_e S_e v_e dt = \frac{p_e}{\mu_e} D_m dt ; \quad \delta W_{\text{aval}} = p_s S_s v_s dt = \frac{p_s}{\mu_s} D_m dt$$

où p_e , μ_e et s_e sont les pression, masse volumique et section de l'écoulement amont, p_s , μ_s et s_s les pressions, masse volumique et section de l'écoulement aval.

Le premier principe appliqué à Σ^* entre t et $t + dt$ s'écrit, en notant \mathcal{P}_u la puissance des forces extérieures, forces de pression amont et aval exceptées, et \mathcal{P}_{th} le flux thermique reçu

$$dU_{\Sigma^*} = D_m(u_s - u_e)dt = \left(\frac{p_e}{\mu_e} - \frac{p_s}{\mu_s} \right) D_m dt + \mathcal{P}_u dt + \mathcal{P}_{\text{th}} dt$$

soit

$$D_m \left(u_s + \frac{p_s}{\mu_s} - u_e - \frac{p_e}{\mu_e} \right) = D_m(h_s - h_e) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{\text{th}}$$

où h désigne l'enthalpie massique.

En introduisant enfin le travail massique utile $w_u = \mathcal{P}_u / D_m$ et le transfert thermique massique $q = \mathcal{P}_{\text{th}} / D_m$, le bilan thermique s'écrit

$$h_s - h_e = w_u + q$$

II.B - Cycle de Hirn

Q17) D'après le formulaire, pour une masse quelconque d'eau liquide (phase condensée) traversant la pompe de manière isentropique

$$0 = \Delta S = C \ln \left(\frac{T_{\text{sortie}}}{T_{\text{entrée}}} \right)$$

d'où $T_{\text{sortie}} \approx T_{\text{entrée}}$ (la relation précédente donnée par l'énoncé est approchée). Comme l'écoulement est stationnaire, les températures d'entrée et de sortie sont indépendantes du temps, donc $T_1 \approx T_0$.

Comme $h_1 - h_0 = c_p(T_1 - T_0) \approx 0$ on en déduit $h_1 \approx h_0$.

D'après les relations $\Delta S = C \ln(T_f - T_i)$ pour une phase condensée et $\Delta h = c_p(T_f - T_i)$, les isentropiques du diagramme des frigoristes dans la zone liquide sont confondues avec les isothermes et avec les isenthalpes : ce sont donc des segments verticaux.

Q18) Dans le diagramme des frigoristes :

- la courbe en cloche délimite le domaine diphasique liquide-vapeur ; elle est constituée
 - de la courbe d'ébullition (partie située à basse enthalpie jusqu'au maximum qui correspond au point critique), qui correspond au liquide saturant,
 - de la courbe de rosée (partie située à haute enthalpie, depuis le point critique) qui correspond à la vapeur saturante ;
- les courbes côté vapeur qui se confondent avec les verticales à basse pression sont les isothermes (comportement du gaz parfait à basse pression, où l'enthalpie ne dépend que de la température) ;
- les courbes en pointillés tracées dans le domaine diphasique et le domaine de la vapeur, de pente positive sont les isentropiques ;
- les isobares sont les horizontales, les isenthalpes les verticales.

Le tracé du cycle est déterminé de la manière suivante :

- le point 0 est un liquide saturé à la pression $p_3 = 0,040$ bar : le point est à l'intersection de la courbe d'ébullition et de l'isobare $p = 0,040$ bar ;
- la transformation $0 \rightarrow 1$ est isentropique dans le domaine liquide jusqu'à la pression $p_2 = 85,8$ bar : elle est représentée par une verticale (Q17) jusqu'à l'intersection avec l'isobare 85,8 bar ;
- la transformation $1 \rightarrow 2'$ est isobare donc représentée par une horizontale menée depuis le point (1), avec des intersections successives avec la courbe d'ébullition (1'), la courbe de rosée (2) et l'isotherme $T_{2'} = 500$ °C (2') ;
- la détente $2' \rightarrow 3$ est isentropique, et ramène à la température $T_0 = 29$ °C, (3) étant situé dans le domaine diphasique, à l'intersection de l'isentropique menée depuis (2') et de l'isobare p_3 , puisque (T_0, p_3) correspond à un équilibre liquide-vapeur.

Q19) Pour l'état (2'), $T_{2'} = 500$ °C, $p_{2'} = p_1 = 85,8$ bar, donc d'après l'énoncé $s_{2'} = 6,68$ J · K⁻¹ · kg⁻¹. Comme la détente $2' \rightarrow 3$ est isentropique, $s_3 = s_{2'} = 6,68$ J · K⁻¹ · kg⁻¹. L'état (3) est un mélange diphasique de fraction massique en vapeur x à la pression 0,04 bar, donc on peut écrire

$$s_3 = x s_V(0,04 \text{ bar}) + (1 - x) s_L(0,04 \text{ bar})$$

$$x = \frac{s_3 - s_L(0,04 \text{ bar})}{s_V(0,04 \text{ bar}) - s_L(0,04 \text{ bar})} = \frac{6,68 - 0,42}{8,47 - 0,42} = 0,78$$

De même

$$h_3 = x h_V(0,04 \text{ bar}) + (1 - x) h_L(0,04 \text{ bar}) = 0,78 \times (2554 - 121) + 121 = 2,01 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x = 0,78 ; h_3 = 2,01 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Q20) Le travail massique utile w_u est fourni par la vapeur traversant la turbine, l'énergie massique dépensée q est fournie à l'eau sous forme de transfert thermique dans le générateur de vapeur. On peut donc définir le rendement par

$$\eta = \frac{w_u}{q}$$

Le premier principe appliqué à l'écoulement dans la turbine (transformation $2' \rightarrow 3$ supposée adiabatique, et pour laquelle le travail massique reçu par le fluide vaut $-w_u$) et dans le générateur de vapeur (transformation $1 \rightarrow 2'$ supposée sans travail échangé) s'écrit

$$-w_u = h_3 - h_{2'} ; q = h_{2'} - h_1$$

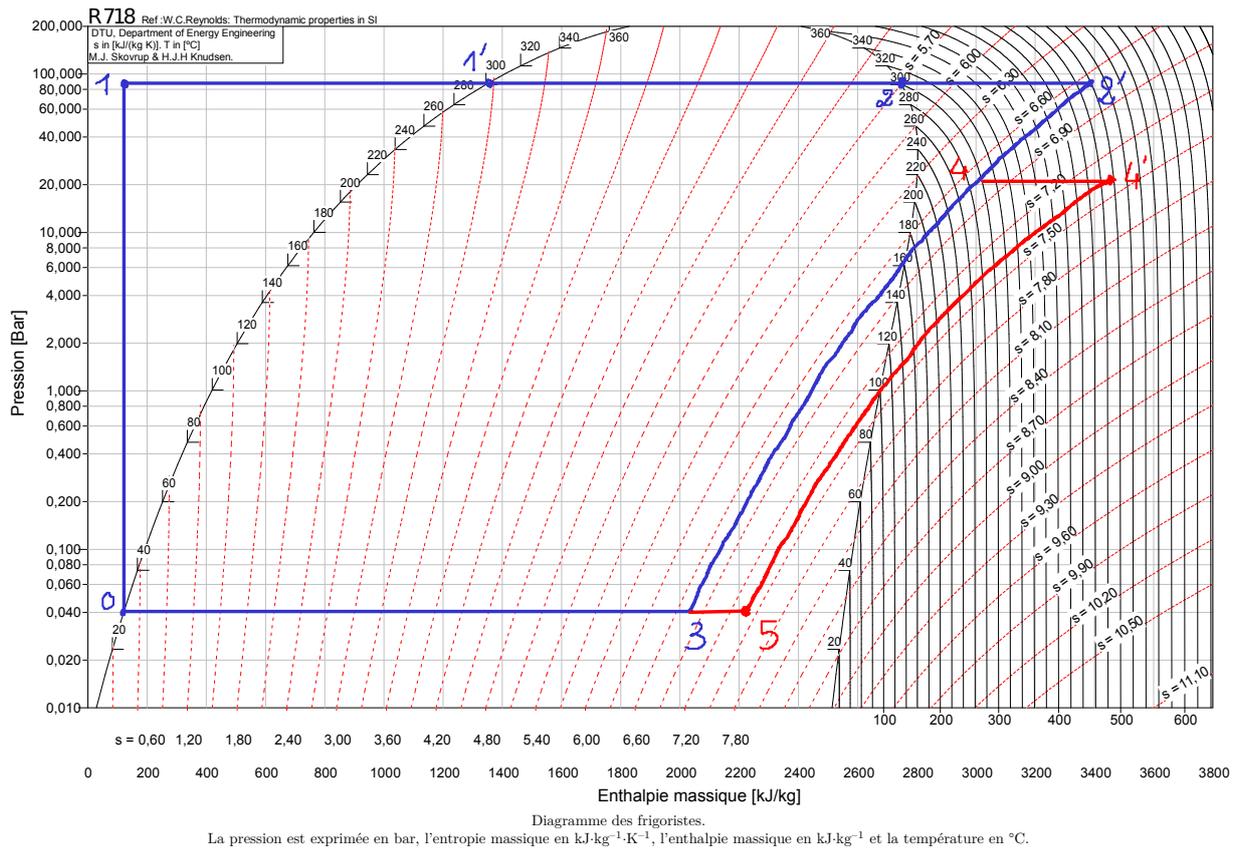


FIGURE 1 – cycles du circuit secondaire, surchauffe simple (Q18, bleu), double surchauffe (Q22, bleu et rouge)

d'où, comme la transformation $0 \rightarrow 1$ est isenthalpe (Q17), avec $h_1 = h_0 = h_L(0,04 \text{ bar}) = 121 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, et en utilisant la donnée de l'énoncé $h_{2'} = 3391 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et le résultat de la question Q19 $h_3 = 2,01 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\eta = \frac{h_{2'} - h_3}{h_{2'} - h_1} = \frac{3391 - 2,01 \times 10^3}{3391 - 121} = 0,42$$

Q21) On écrit le premier et le second principe de la thermodynamique pour la machine réversible qui reçoit les transferts thermiques Q_C et Q_F des sources et le travail W ;

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = Q_C + Q_F + W ; \Delta S = 0 = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_{\text{créé}} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F}$$

On déduit du second principe la relation

$$Q_F = -\frac{T_F}{T_C} Q_C$$

L'efficacité est définie par

$$\eta_C = \frac{-W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Pour le fluide $T_C = T_{2'} = 500 \text{ }^\circ\text{C} = 773 \text{ K}$ et $T_F = T_0 = 29 \text{ }^\circ\text{C} = 302 \text{ K}$, soit

$$\eta_C = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 1 - \frac{302}{773} = 0,61$$

$\eta < \eta_C$ car le rendement de Carnot est le rendement maximal qui puisse être obtenu pour un fluide évoluant au contact d'une source froide et d'une source chaude. L'écart s'explique par les irréversibilités du cycle réel.

II.C - Cycle à double surchauffe

Q22)

- les états 0 (liquide saturé à $T_0 = 29 \text{ }^\circ\text{C}$ donc $p_3 = 0,04 \text{ bar}$), 1, 2 (vapeur saturante à $T_2 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ donc $p_2 = 85,8 \text{ bar}$) et 2' (vapeur sèche à $T_{2'} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ et $p_2 = 85,8 \text{ bar}$) correspondant à la compression isentropique, à la génération de vapeur et à la première surchauffe sont inchangés ;
- la première détente suit l'isentropique depuis 2' jusqu'à son intersection avec l'isotherme $T_4 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$;
- la seconde surchauffe suit l'isobare horizontale depuis 4 jusqu'à son intersection avec l'isotherme $T_{4'} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$;
- la seconde détente suit l'isentropique depuis 4' jusqu'à son intersection avec la courbe de rosée ($x = 1$, état 5) ;
- cependant cette intersection ($T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$) ne correspond ni à l'isotherme $T_0 = 29 \text{ }^\circ\text{C}$ ni à l'isobare $p_3 = 0,04 \text{ bar}$ auxquelles est censé correspondre la condensation $5 \rightarrow 0$;
- si on suppose que la détente se poursuit jusqu'à la pression p_3 l'état 5' est diphasé, avec $h_{5'} \approx 2200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, ce qui conduit à $x_{5'} = 0,91$, moins riche en liquide que le liquide obtenu avec une surchauffe simple (et valeur qui semble admise pour un fonctionnement correct d'une turbine, même si on peut difficilement dire que $x \approx 1$).

En considérant l'état 5', on lit sur le diagramme les nouvelles valeurs :

$$h_4 = 3000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} ; h_{4'} = 3450 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} ; h_{5'} = 2200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Le travail utile est récupéré sur les deux turbines supposées adiabatiques. Le travail massique reçu par la vapeur dans les turbines vaut

$$w_{2' \rightarrow 4} = h_4 - h_{2'} = 3000 - 3391 = -391 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} ; w_{4' \rightarrow 5'} = h_{5'} - h_{4'} = 2200 - 3450 = -1250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

soit un travail massique utile

$$w_u = -(w_{2' \rightarrow 4} + w_{4' \rightarrow 5'}) = 1641 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La chaleur massique à fournir à l'eau dans le générateur de vapeur et dans les deux surchauffes sans échange de travail vaut

$$q_{1 \rightarrow 2'} = h_{2'} - h_1 = 3391 - 121 = 3270 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} ; q_{4 \rightarrow 4'} = h_{4'} - h_4 = 3450 - 3000 = 450 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$q = 3720 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

On en déduit

$$\eta = \frac{1641}{3720} = 0,44$$

La double surchauffe améliore légèrement le rendement et permet d'obtenir un titre en vapeur plus élevé à la sortie de la turbine basse pression.

II.D - Cycle réel d'une tranche nucléaire

Q23) On recherche les données utiles dans le schéma et le tableau :

- L'eau du circuit secondaire reçoit de la chaleur de l'eau de refroidissement du cœur uniquement au niveau des générateurs de vapeur. D'après le tableau le débit massique de l'eau du circuit secondaire dans ces échangeurs vaut $D_{m, \text{échangeur}} = 5412,1 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ et l'enthalpie massique varie de $h_e = 941,7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ en entrée à $h_s = 2788,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ en sortie ;
- le premier principe pour l'écoulement stationnaire en terme de puissance s'écrit pour les générateurs de vapeur

$$\mathcal{P}_{\text{th, GV}} = D_m(h_s - h_e) = \frac{5412,1 \times 10^3}{3600} \times (2788,4 \times 10^3 - 941,7 \times 10^3) = 2,78 \times 10^9 \text{ W}$$

$$\mathcal{P}_{\text{th, GV}} = 2,78 \text{ GW}$$

- Les réchauffeurs ne consomment aucune énergie extérieure, donc n'interviennent pas dans le calcul de l'efficacité ;
- En entrée de la turbine haute pression l'eau est caractérisée par un débit massique $D_{m, \text{HP}} = 5001,9 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ et une enthalpie massique $h_e = 2787,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. La turbine haute pression présente différentes sorties : vers les réchauffeurs R_6 , R_5 et R_4 et vers le sécheur-surchauffeur (qui correspond au même état que le prélèvement vers R_4). Ces différentes sorties sont caractérisées par

sortie	R_6	R_5	R_4	sécheur-surchauffeur
$D_{m,i}(\text{t} \cdot \text{h}^{-1})$	214,3	208,4	402,1	4177,1
$h_i(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	2682,5	2622,6	2562,8	2562,8

Le premier principe pour la turbine haute pression permet de calculer la puissance utile fournie par le fluide (opposé de la puissance qu'il reçoit) :

$$\mathcal{P}_{\text{méca, HP}} = - \left(\sum_i (D_{m,i} h_{i, \text{sortie}}) - D_{m, \text{HP}} h_e \right) = 0,301 \text{ GW}$$

- On utilise la même démarche pour la turbine basse pression, alimentée par le sécheur surchauffeur ($D_{m, \text{BP}} = 3704,0 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$, $h_e = 2970,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), et dont les sorties alimentent les réchauffeurs R3, R2, R1 et le condenseur :

sortie	R3	R2	R1	condenseur
$D_{m,i} (\text{t} \cdot \text{h}^{-1})$	281,4	235,4	134,2	3053,0
$h_i (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	2731,5	2538,9	2377,8	2242,2

$$\mathcal{P}_{\text{méca, BP}} = - \left(\sum_i (D_{m,i} h_{i, \text{sortie}}) - D_{m, \text{BP}} h_e \right) = 0,687 \text{ GW}$$

- la puissance totale fournie par les turbines vaut donc

$$\mathcal{P}_u = 0,988 \text{ GW}$$

et le rendement global vaut

$$\eta = \frac{\mathcal{P}_u}{\mathcal{P}_{\text{th, GV}}} = \frac{0,988}{2,78} = 0,355$$

Partie III Étude de l'alternateur

Q24) Le flux traversant la spire modélisant l'induit vaut

$$\phi = \vec{B} \cdot S\vec{n} = BS \cos(\omega t) ; \underline{\phi} = BS \exp(j\omega t)$$

La fém induite est calculée par la loi de Faraday

$$e = - \frac{d\phi}{dt} = \omega BS \sin(\omega t) ; \underline{e} = -j\omega BS \exp(j\omega t)$$

La loi des mailles appliquée à l'induit s'écrit en régime sinusoïdal établi, en notation complexe

$$(R + jL\omega)\underline{i} = \underline{e} = j\omega BS \exp(j\omega t)$$

soit

$$\underline{i} = \frac{j\omega BS \exp(j\omega t)}{R + jL\omega} = \frac{\omega BS}{|R + jL\omega|} \exp \left(j \left(\omega t - \frac{\pi}{2} - \arg(R + jL\omega) \right) \right)$$

$$\underline{i} = \frac{\omega BS}{\sqrt{R^2 + (L\omega)^2}} \exp \left(j \left(\omega t - \frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right) \right)$$

ce qui conduit à l'expression en notation réelle

$$i(t) = \frac{\omega BS}{\sqrt{R^2 + (L\omega)^2}} \sin \left(\omega t - \arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right)$$

Q25) On utilise le formulaire pour calculer le moment :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B} = i(t)S\vec{n} \wedge B\vec{e}_x = -BSi(t)\sin(\omega t)\vec{e}_z$$

en projection

$$\langle \Gamma_z \rangle = -BS \frac{\omega BS}{\sqrt{R^2 + (L\omega)^2}} \left\langle \sin \left(\omega t - \arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right) \sin(\omega t) \right\rangle$$

Le formulaire permet de linéariser le produit de sinus pour calculer sa valeur moyenne

$$\begin{aligned} \left\langle \sin \left(\omega t - \arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right) \sin(\omega t) \right\rangle &= \frac{1}{2} \left\langle -\cos \left(2\omega t - \arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right) + \cos \left(\arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right) \right\rangle = \dots \\ \dots &= \frac{1}{2} \cos \left(\arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right) = \frac{R}{2\sqrt{R^2 + (L\omega)^2}} \end{aligned}$$

soit

$$\langle \Gamma_z \rangle = -\frac{R\omega(BS)^2}{2(R^2 + (L\omega)^2)} < 0$$

Le couple électromagnétique est résistant : il est nécessaire d'appliquer un couple moteur sur le rotor afin de permettre sa rotation en compensant le couple électromagnétique. La puissance mécanique motrice absorbée par le rotor est convertie dans le cas idéal en puissance électrique fournie par la fém induite.

Q26) En régime stationnaire et en l'absence de pertes mécaniques, le couple moteur de la turbine est égal à l'opposé du couple électromagnétique. Le rotor tourne à la vitesse angulaire ω constante, donc la puissance moyenne fournie par la turbine a pour expression

$$\mathcal{P}_{\text{turbine}} = -\langle \Gamma_z \omega \rangle = -\langle \Gamma_z \rangle \omega = \frac{R(\omega BS)^2}{2(R^2 + (L\omega)^2)}$$

La puissance moyenne dissipée par effet Joule a pour expression

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_J = R \langle i^2 \rangle &= R \left\langle \frac{(\omega BS)^2}{R^2 + (L\omega)^2} \sin^2 \left(\omega t - \arctan \left(\frac{L\omega}{R} \right) \right) \right\rangle = \frac{R}{2} \frac{(\omega BS)^2}{R^2 + (L\omega)^2} \\ \mathcal{P}_J = \mathcal{P}_{\text{turbine}} &= \frac{R}{2} \frac{(\omega BS)^2}{R^2 + (L\omega)^2} \end{aligned}$$

Comme la puissance moyenne absorbée par l'inductance parfaite L est nulle, l'égalité $\mathcal{P}_{\text{turbine}} = \mathcal{P}_J$ traduit la conversion parfaite de puissance associée à la conversion électromécanique.

Partie IV Contrôle de la concentration en bore dans le circuit primaire

IV.A - Titration pH-métrique

Q27) La réaction de formation du composé C^- s'écrit comme la combinaison linéaire avec des coefficients 1 des réactions IV.1 et IV.2 :



Sa constante d'équilibre vaut

$$K = K_a K_2 = 10^{-9,25} \times 10^5 = 10^{-4,25} = 5,6 \times 10^{-5} ; pK = 4,25$$

La réaction IV.2 fortement favorisée dans le sens direct ($K_2 \gg 1$) déplace également la réaction IV.1 dans le sens direct en consommant les ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$ produit, et diminue le pK apparent de l'acide borique.

Q28) À l'équilibre en présence de D-mannitol, d'après la question précédente

$$K = \frac{a_{C^-} a_{H_3O^+}}{a_{H_3BO_3} a_M^2} = \frac{K_{a,app}}{a_M^2} : K_{a,app} = K \times a_M^2$$

soit en passant au logarithme

$$pK_{a,app} = pK - 2 \log \left(\frac{[M]}{c^\ominus} \right)$$

Q29) Comme le D-mannitol est en excès, on peut considérer sa concentration constante au cours de chacun des dosages, qui sont alors analogues au dosage d'un monoacide faible de constante $K_{a,app}$ par la soude.

À l'équivalence pour chacun des dosages, en notant $V_A = 10$ mL le volume de la solution initiale d'acide borique utilisé

$$n_{H_3BO_3} = C_0 V_A = C_B V_B$$

$$C_0 = \frac{V_B}{V_A} C_B = \frac{10}{10} 0,1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Avant l'équivalence, la réaction prépondérante est la réaction de dosage de l'acide par les ions hydroxyde



de constante $K' = K/K_e = 10^{-4,25+14} = 10^{9,75} \gg 1$, donc quantitative. En particulier, à la demi-équivalence, la moitié de l'acide borique a réagi, donc $[H_3BO_3] = [C^-]$, d'où la relation usuelle (en posant $pK_{a,app} = pK$ en l'absence de D-mannitol :

$$pH = pK_{a,app} + \log \left(\frac{[C^-]}{[H_3BO_3]} \right) = pK_{a,app}$$

À la demi-équivalence, le pH vaut pK_a en l'absence de D-mannitol ou $pK_{a,app}$ en présence d'une concentration élevée de D-mannitol.

On lit sur les courbes, pour $V = V_B/2 = 5$ mL :

$$pH(a) = 9,25 = pK_a ; pH(b) = pK_{a,app}(b) = 7,25 ; pH(c) = pK_{a,app}(c) = 5,6$$

Pour le dosage (a) on retrouve la valeur du pK_a de l'acide borique en l'absence de réaction avec le D-mannitol, donc $x_a = 0$

Pour les dosages (b) et (c), on utilise la relation $pK_{a,app} = pK - 2 \log ([M]/c^\ominus)$ pour déterminer les concentrations de D-mannitol

$$[M] = c^\ominus 10^{(pK - pK_{a,app})/2}$$

où, en notant $V_{A'} = 200$ mL le volume de la solution dosée, $M_D = 182,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ la masse molaire du D-mannitol, et x la masse de D-mannitol ajoutée à la solution d'acide borique

$$[M] = \frac{x}{M_D V_{A'}}$$

soit

$$x = M_D V_{A'} c^\ominus 10^{(pK - pK_{a,app})/2}$$

$$x_b = 182,17 \times 0,2 \times 10^{(4,25-7,25)/2} = 1,2 \text{ g} ; x_c = 182,17 \times 0,2 \times 10^{(4,25-5,6)/2} = 7,7 \text{ g}$$

$$C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; x_a = 0 \text{ g} ; x_b = 1,2 \text{ g} ; x_c = 7,7 \text{ g}$$

On peut chercher à vérifier la validité des calculs en calculant les quantités de matière avant réaction

$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = C_0 V_A = 0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 1 \text{ mmol} ; n(M, a) = \frac{x_b}{M_D} = 6,6 \text{ mmol} ; n(D, c) = 42 \text{ mmol}$$

L'hypothèse $[\text{H}_3\text{BO}_3] \ll [\text{M}]$ est donc critiquable pour le dosage (b).

IV.B - Titration conductimétrique

Q30) L'équivalence correspond à $C_A V_A = C_B V_B$, soit

$$V_{B, \text{éq}} = \frac{C_A}{C_B} V_A$$

- H_3BO_3 est un acide faible ($\text{p}K_a = 9,25$) donc on peut supposer sa dissociation faible et le pH initial de la solution pratiquement neutre : on peut négliger la présence d'ions H_3O^+ et HO^- , et la conductivité initiale est faible.
- Avant l'équivalence la réaction $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ se produit. Sa constante d'équilibre vaut $K_a/K_e = 10^{-9,25+14} = 10^{4,75} \gg 1$ donc on peut la supposer totale. Pour un volume V_B de soude rajouté, le bilan de matière s'écrit

	H_3BO_3	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	Na^+	OH^-
EI	$C_A V_A$	0	$C_B V_B$	$C_B V_B$
EF	$C_A V_A - C_B V_B$	$C_B V_B$	$C_B V_B$	≈ 0

On en déduit

$$\begin{aligned} (V_A + V_B)\sigma &= (V_A + V_B) (\lambda(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda(\text{B}(\text{OH})_4^-)[\text{B}(\text{OH})_4^-]) = \dots \\ \dots &= \lambda(\text{Na}^+)n(\text{Na}^+) + \lambda(\text{B}(\text{OH})_4^-)n(\text{B}(\text{OH})_4^-) = C_B V_B (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{B}(\text{OH})_4^-)) \\ (V_A + V_B)\sigma &= C_B V_B ((\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{B}(\text{OH})_4^-))) \end{aligned}$$

Il s'agit d'une relation linéaire en V_B , de pente $C_B ((\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{B}(\text{OH})_4^-))) = 1,17 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$

- Après l'équivalence, le bilan de matière s'écrit

	H_3BO_3	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	Na^+	OH^-
EI	$C_A V_A$	0	$C_B V_B$	$C_B V_B$
EF	≈ 0	$C_A V_A$	$C_B V_B$	$C_B V_B - C_A V_A$

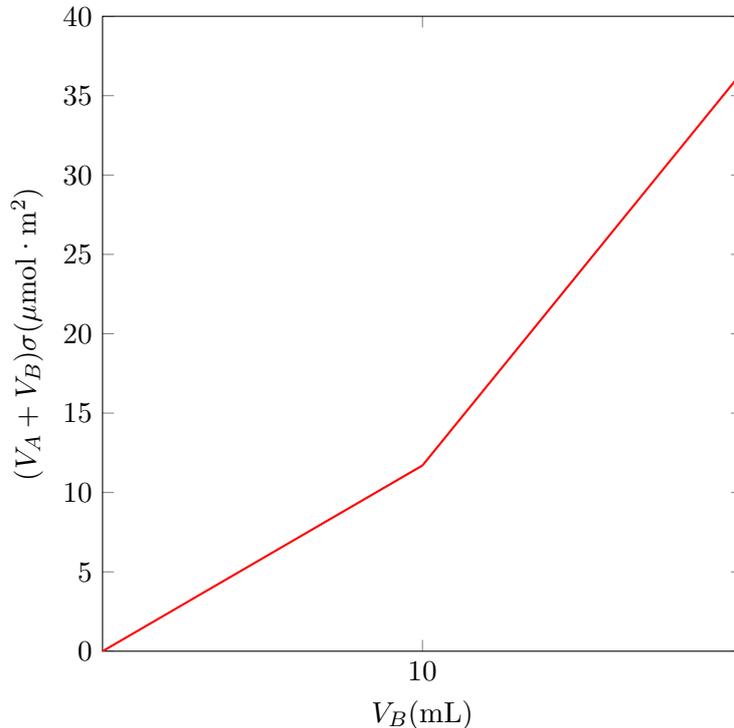
d'où

$$(V_A + V_B)\sigma = C_A V_A \lambda(\text{B}(\text{OH})_4^-) + C_B V_B \lambda(\text{Na}^+) + (C_B V_B - C_A V_A) \lambda(\text{OH}^-)$$

$$(V_A + V_B)\sigma = C_A V_A (\lambda(\text{B}(\text{OH})_4^-) - \lambda(\text{OH}^-)) + C_B V_B (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-))$$

Il s'agit d'une relation affine en V_B , de pente $C_B ((\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-))) = 2,48 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$

Q31) Le passage par l'équivalence se traduit par une rupture de pente qui est a priori repérable. En l'absence de valeur de C'_0 ou $V_{B, \text{éq}}$, on peut supposer $C'_0 = C_0$ comme précédemment, soit $V_{B, \text{éq}} = 10 \text{ mL}$. La courbe $(V_A + V_B)\sigma = f(V_B)$ a alors l'allure suivante

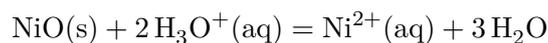


Le repérage de l'équivalence nécessite une bonne qualité de mesures, car la rupture de pente est modérément marquée.

Partie V Étude de la contamination des circuits par les produits d'activation

V.A - Préliminaire

Q32) L'équilibre entre les espèces $\text{NiO}(\text{s})$ et $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ est donné dans le formulaire



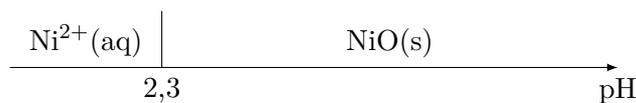
avec

$$\text{pK}_4 = 6,093 - \frac{5513,46}{T} = -\log\left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]c^\ominus}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}\right) = -\log\left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^\ominus}\right) - 2\text{pH}$$

Il s'agit d'un équilibre acido-basique, donc la forme acide Ni^{2+} prédomine à pH faible, ce qui peut également être justifié par la relation $\log([\text{Ni}^{2+}]/c^\ominus) = -\text{pK}_4 - 2\text{pH}$: quand le pH augmente, la concentration en Ni^{2+} décroît.

Pour $T = 300^\circ\text{C} = 573 \text{ K}$ et $C'_{\text{tr}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on calcule le pH à la frontière :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (-\log(C'_{\text{tr}}/c^\ominus) - \text{pK}_4) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{5513,46}{573}\right) = 2,3$$

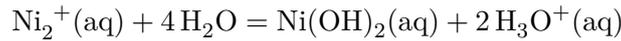


Q33) L'oxydation du nickel des canalisations peut conduire à Ni^{2+} soluble, qui va donc passer en solution dans l'eau su circuit primaire et être activé par irradiation au contact des crayons de combustible, d'où le risque d'irradiation lors de la maintenance du circuit primaire.

Pour limiter la formation d'ions Ni^{2+} lors de l'oxydation du nickel, il faut se placer à pH basique, correspondant au domaine d'existence de l'oxyde solide NiO qui ne passe pas en solution dans l'eau du circuit primaire. Si $\text{pH} > 3$ à 300°C , on calcule à l'équilibre $[\text{Ni}^{2+}] < 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui permet de limiter la formation de l'espèce problématique Ni^{2+} .

V.B - Modèle de Palmer

Q34) L'équilibre acido-basique est donné dans le formulaire



avec

$$\text{pK}_5 = -6,09 + \frac{7282,7}{T} + 0,009476T = -\log \left(\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}]c^{\ominus 2}} \right) = 2\text{pH} + \log \left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{OH})_2]} \right)$$

Il y a prédominance de la forme acide Ni^{2+} à pH faible et de la forme basique $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à pH élevé. À la frontière des domaines de prédominance $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ni}(\text{OH})_2]$, ce qui conduit à la valeur du pH limite à 300°C

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_5}{2} = \frac{1}{2} \left(-6,09 + \frac{7282,7}{573} + 0,009476 \times 573 \right) = 6,0$$



Q35) Les trois espèces Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et NiO sont liées par les deux équilibres précédents.
— si $\text{pH} < 6$, Ni^{2+} prédomine sur $\text{Ni}(\text{OH})_2$: $s \approx [\text{Ni}^{2+}]$. L'équilibre entre Ni^{2+} et NiO_2 implique d'après Q32 $[\text{Ni}^{2+}] = K_4[\text{H}_3\text{O}^+]^2/c^{\ominus}$, soit

$$\log s(\text{pH} < 6) \approx -\text{pK}_4 - 2\text{pH}$$

à 300°C , $\text{pK}_4 = -3,5$, d'où

$$\log s(\text{pH} < 6) \approx 3,5 - 2\text{pH}$$

dépendance affine par rapport au pH. On calcule $\log s(\text{pH} = 3) = -2,5$, $\log s(\text{pH} = 6) = -8,5$ en accord avec le graphique de la figure 9 ;

— Pour $\text{pH} > 6$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prédomine sur Ni_2^+ . La condition d'équilibre entre ces deux espèces implique d'après la question précédente

$$[\text{Ni}(\text{OH})_2] = K_5[\text{Ni}^{2+}]/[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_5K_4$$

d'où $s(\text{pH} > 6) \approx [\text{Ni}(\text{OH})_2] = K_4K_5$ à 300°C , $\text{pK}_5 = 12$, d'où

$$\log s(\text{pH} > 6) = -(\text{pK}_4 + \text{pK}_5) = -8,5$$

qui correspond bien au tracé de la figure 9, sur lequel on retrouve la rupture de pente à $\text{pH} = 6$.

Q36) Le calcul des pourcentages résulte de l'équilibre entre Ni^{2+} et $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Ni}(\text{OH})_2] = \frac{K_5[\text{Ni}^{2+}]c^{\ominus 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} : \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_2]} = \frac{1}{1 + K_5c^{\ominus 2}/[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Pour l'eau neutre à la température T , d'après l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = c^{\ominus} \sqrt{K_e(T)} ; \text{pH}(T) = \frac{\text{p}K_e(T)}{2}$$

À 300 °C, pour l'eau neutre, $\text{pH} = 11,41/2 = 5,705$

On obtient le script Python du document réponse 2 complété

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # Fonctions de calcul des constantes d'équilibre K4 et K5 associées
  respectivement à pK4 et pK5
5 def K4(T): # Température T en kelvins
6 return 10**(-6.093 + 5513.46 / T)
7
8 def K5(T): # Température T en kelvins
9 return 10**(6.09 - 7287.7 / T - 0.009476 * T)
10
11 # Température en kelvins
12 T= 573.15
13
14 # Valeur du pH de l'eau neutre à la température T
15 pHen = 11.41 / 2
16
17 N = 1000 # Nombre de points
18 pHmin = 3 # pH de départ pour la représentation
19 pHmax = 11 # pH de fin pour la représentation
20 pas = (pHmax-pHmin)/(N-1) # Pas entre deux valeurs successives du pH
21
22 pH = np.zeros(N) # Tableau de N valeurs nulles
23 y1 = np.zeros(N)
24 y2 = np.zeros(N)
25
26 for i in range(N):
27     pH[i] = pHmin+i*pas # Valeur du pH pour le point d'indice i
28     h = 10**(-pH[i]) # Valeur de h=[H3O+]/c°
29     # Part y1 = [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
30     y1[i] = 1 / (1 + K5(T) / h**2)
31     # Part y2 = [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
32     y2[i] = 1 - y1[i]
33
34 # Réalisation du tracé en fonction du pH

```

```

35 # avec une ordonnée en pourcentage (valeurs comprises entre 0 et 100)
36 plt.figure()
37 plt.plot( [ pH , y1 ] ) # Courbe relative à [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
38 plt.plot( [ pH , y2 ] , linestyle='--') # Courbe relative à [Ni(OH)2]/([Ni(OH)
    2]+[Ni2+])
39 plt.plot([pHen, pHen], [0, 100], linestyle=':') # Courbe relative au pH de l'
    eau neutre
40 plt.xlabel('pH')
41 plt.ylabel('%')
42 plt.grid() # Affichage de la grille
43 plt.show()

```

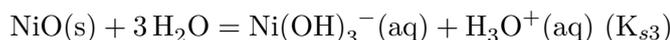
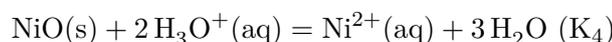
V.C - Modèle de Tremaine et Leblanc

Q37) On suppose que les domaines de prédominance successifs de Ni^{2+} , Ni(OH)_2 et Ni(OH)_3^- apparaissent successivement quand le pH augmente. Dans ce cas la limite du domaine de prédominance de Ni(OH)_3^- peut être calculée en considérant l'équilibre entre les espèces Ni(OH)_2 et Ni(OH)_3^- . Deux méthodes sont possibles :

- en supposant que NiO est présent, on sait d'après l'étude précédente que $[\text{Ni(OH)}_2] = K_4 K_5 c^\ominus$. La condition d'équilibre entre NiO et Ni(OH)_3^- s'écrit $K_{s3} = [\text{Ni(OH)}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]/c^{\ominus 2}$, donc l'égalité des concentrations $[\text{Ni(OH)}_2] = [\text{Ni(OH)}_3^-]$ à la frontière du diagramme de prédominance conduit à la relation

$$K_4 K_5 = \frac{K_{s3} c^\ominus}{[\text{H}_3\text{O}^+]} : [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{s3}}{K_4 K_5} c^\ominus$$

- on peut écrire l'équilibre acido-basique entre Ni(OH)_2 et Ni(OH)_3^- comme combinaison linéaire des équilibres précédents



La combinaison (3) - (4) - (5) donne

$$\text{Ni(OH)}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ni(OH)}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) ; K = \frac{K_{s3}}{K_4 K_5} = \frac{[\text{Ni(OH)}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ni(OH)}_2]c^\ominus}$$

à la frontière $[\text{Ni(OH)}_2] = [\text{Ni(OH)}_3^-]$, soit

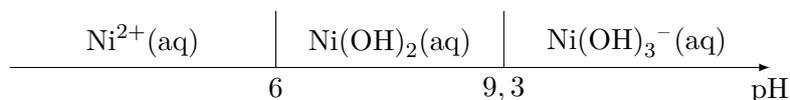
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{s3}}{K_4 K_5} c^\ominus$$

qui est bien identique à l'expression précédente

On en déduit le pH à la frontière

$$\text{pH} = -\log(K_{s3}) - \text{p}K_4 - \text{p}K_5 = -\log(1,699 \times 10^{-18}) - 12 + 3,5 = 9,3 > 6$$

Les trois domaines de prédominance existent, et le diagramme de prédominance à l'allure suivante



Q38) On a déjà calculé en présence de NiO(s) les concentrations $[\text{Ni}^{2+}] = K_4[\text{H}_3\text{O}^+]^2/c^\ominus$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2] = K_4K_5c^\ominus$ et finalement $[\text{Ni}(\text{OH})_3^-] = K_{s3}c^\ominus/[\text{H}_3\text{O}^+]$, donc en notant $h = [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\ominus$, la solubilité a pour expression

$$s = \left(K_4h^2 + K_4K_5 + \frac{K_{s3}}{h} \right) c^\ominus$$

Le premier terme l'emporte à pH faible, le troisième terme à pH élevé, ce qui est cohérent avec l'existence d'un minimum de solubilité comme le montre les tracés de la figure 11. On calcule la valeur de h correspondante, qui annule la dérivée de s

$$\frac{1}{c^\ominus} \frac{ds}{dh} = 2K_4h - \frac{K_{s3}}{h^2}$$

qui s'annule pour

$$h = \sqrt[3]{\frac{K_{s3}}{2K_4}} : \text{pH}_{\min} = (\text{p}K_{s3} + \log 2 - \text{p}K_4)/3$$

Les valeurs $K_{s3} = 1,699 \times 10^{-18}$ et $\text{p}K_{s3} = 17,8$ sont supposées indépendantes de la température.

— à 300 °C, $\text{p}K_4 = -3,5$, donc

$$\text{pH}_{\min}(300 \text{ °C}) = 7,2$$

— à 90 °C = 363 K, $\text{p}K_4 = -9,1$, donc

$$\text{pH}_{\min}(90 \text{ °C}) = 9,1$$

Ces deux valeurs sont cohérentes avec les diagrammes de la figure 11.

Q39) En fonctionnement en puissance à 300 °C, pour limiter la formation et la circulation des formes oxydées du nickel solubles dans l'eau du circuit primaire, il est nécessaire de se placer au minimum de solubilité, donc d'après la figure 11 à un pH de l'ordre de 7,2. Cela permet d'éviter le risque d'activation de ces espèces au contact avec le combustible

Lors de la maintenance à 90 °C, le minimum de solubilité est déplacé à un pH voisin de 9, donc il faut ajuster le pH à cette valeur, pour éviter une augmentation de la concentration des formes solubles, donc une augmentation du risque d'irradiation. Si le pH est maintenu à 7, la solubilité passe de d'une valeur comprise entre 10^{-8} et $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ en fonctionnement à 300 °C, à une valeur proche de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à 90 °C, soit une augmentation d'un facteur supérieur à 1000.