

## Pb n°1 : Dosage en retour de l'éthanol

Les ions thiosulfates ont un pouvoir oxydant élevé, c'est pourquoi ils sont notamment utilisés dans de nombreux dosages d'oxydoréduction. Nous vous proposons à titre d'exemple d'étudier le dosage de l'éthanol  $C_2H_5OH$  par une méthode particulière dite de dosage en retour.

2.1. Dans un premier temps, la totalité de l'éthanol est oxydée en acide éthanoïque ( $CH_3COOH$ ) en présence d'un excès d'une solution acidifiée contenant des ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  qui se réduisent en ions  $Cr^{3+}$ .

2.1.1. Ecrire les deux demi-équations électroniques mises en jeu.

2.1.2. Ecrire le bilan de l'oxydoréduction mise en jeu.

2.2. Les ions dichromates  $Cr_2O_7^{2-}$  restants dans la solution sont alors réduits par un excès d'une solution d'iodure de potassium KI, avec oxydation de  $I^-$  en  $I_2$ .

2.2.1. Ecrire le bilan de l'oxydoréduction mise en jeu.

2.3. Le diiode libéré est ensuite réduit en  $I^-$  par les ions thiosulfates  $S_2O_3^{2-}$  qui se transforment ensuite en  $S_4O_6^{2-}$ .

2.3.1. Ecrire les deux demi-équations électroniques mises en jeu.

2.3.2. Ecrire le bilan de l'oxydoréduction mise en jeu.

2.4. Un automobiliste, après un contrôle d'alcoolémie positif, a subi une prise de sang. A 10mL de sang on ajoute 10mL d'une solution de dichromate de potassium à  $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'excès des ions dichromate, n'ayant pas réagi avec l'éthanol contenu dans le sang, sont réduits avec une solution de KI et le diiode formé est réduit en  $I^-$  par 15mL d'une solution à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $S_2O_3^{2-}$ .

2.4.1. Calculer la quantité de matière initiale des ions dichromates, c'est-à-dire avant la réaction avec l'éthanol contenu dans le sang.

2.4.2. Calculer la quantité de matière de diiode formé par oxydation des ions  $I^-$  par les ions  $Cr_2O_7^{2-}$ .

2.4.3. En déduire la quantité de matière d'éthanol dans les 10mL de sang de l'automobiliste.

2.4.4. Cet automobiliste est-il en infraction avec la loi sachant que le taux légal maximal d'alcool dans le sang est fixé en France à  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  ?

## Problème n°2 : ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE ZINC

La métallurgie du zinc repose sur la réduction, à l'abri de l'air, de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone en présence de carbone en excès.

Données :

• L'activité de toutes les espèces solides est égale à 1.

• Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

•  $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

2. Une espèce A est notée  $A_s$  à l'état solide,  $A_g$  à l'état gazeux et A en solution aqueuse.

1. Tous les constituants gazeux seront assimilés à des gaz parfaits.

• Pression standard de référence :  $P^{\circ} = 1,0000 \text{ bar}$ .

• Enthalpie libre standard à  $1\,000,00^{\circ}\text{C}$  :



1. L'équilibre chimique de Boudouard.

Il s'agit de la réaction :  $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{ CO(g)}$  [4]

1-1. Déterminer la valeur numérique de l'enthalpie libre standard à  $1\,000,00^{\circ}\text{C}$  de cette réaction :  $\Delta_{r,4}G^{\circ}(1\,000,00^{\circ}\text{C})$ .

1-2. En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre :  $K^{\circ}_4(1\,000,00^{\circ}\text{C})$ .

2. La réduction de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone à  $1\,000,00^{\circ}\text{C}$  est :



2-1. Calculer l'enthalpie libre standard ( $\Delta_{r,5}G^{\circ}(1\,000,00^{\circ}\text{C})$ ) et la constante d'équilibre ( $K^{\circ}_5(1\,000,00^{\circ}\text{C})$ ) de cette réaction à  $1\,000,00^{\circ}\text{C}$ .

2-2. Calculer les pressions partielles  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{Zn}}$  et  $P_{\text{CO}_2}$  à l'équilibre, à  $1000,00^{\circ}\text{C}$ , en considérant que dans l'état initial le système n'est constitué que par du monoxyde de carbone et par de l'oxyde de zinc en excès et que la pression totale est constante et égale à  $1,0000 \text{ bar}$ .

3. En présence d'un excès de carbone, la réaction globale de réduction de l'oxyde de zinc en zinc est :



Déduire sa constante d'équilibre ( $K^{\circ}_6$  (1 000,00°C)) des questions 1-2. et 2-1.

### Problème n°3 : Diffusion thermique Centrale PSI 2024 PhCh1 (partiel)

#### Autour d'une centrale nucléaire

Une centrale nucléaire utilise l'énergie dégagée par la fission nucléaire des atomes d'uranium placés au cœur du réacteur. La chaleur générée par la fission est transférée à un fluide caloporteur, généralement de l'eau qui circule dans le circuit primaire. L'eau du circuit primaire est portée à très haute température par l'effet des réactions de fission nucléaire qui ont lieu au sein du cœur du réacteur. Elle passe ensuite dans un pressuriseur qui maintient sa pression constante et égale à  $p = 155 \text{ bar}$ , puis effectue un échange thermique avec le circuit secondaire dans un générateur de vapeur: l'énergie thermique dégagée par l'eau du premier circuit vaporise alors l'eau du second, qui fait ensuite tourner plusieurs turbines génératrices d'énergie mécanique, elle-même enfin transformée en énergie électrique par un alternateur.

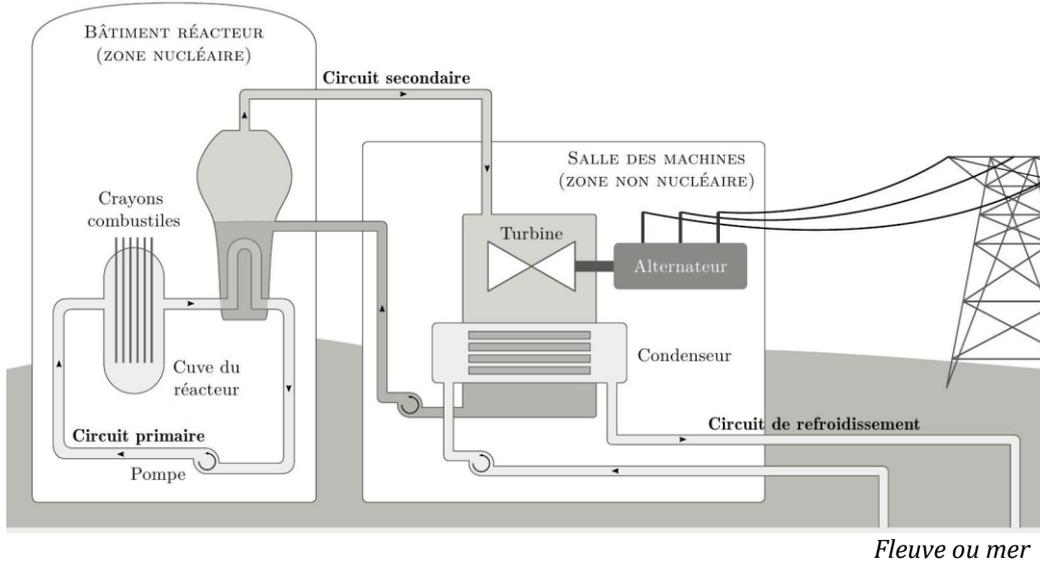


Figure 1 Principe d'un réacteur nucléaire. Librement adapté d'une illustration EDF.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas guidées et demandent de l'initiative de la part du candidat. Les pistes de recherche doivent être consignées par le candidat sur sa copie; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. Le barème tient compte du temps nécessaire pour explorer ces pistes et élaborer un raisonnement, il valorise ces questions de façon très significative.

Un formulaire et certaines données numériques sont disponibles en fin d'énoncé.

#### I Étude du circuit primaire

Le cœur est constitué de  $N = 41448$  crayons combustibles. Chaque crayon combustible est constitué d'un cylindre de hauteur  $H = 3,66 \text{ m}$  et de diamètre  $d = 2R_4 = 9,5 \text{ mm}$ . Ces crayons sont le siège de réactions de fission, exothermiques.

La puissance thermique développée dans le cœur vaut :  $P_1 = 2776 \text{ MW}$ .

Le circuit primaire doit être correctement dimensionné pour prévenir tout échauffement anormal du combustible,  $\text{UO}_{2(s)}$ , dont la température de fusion vaut  $2800 \text{ °C}$ .

La conductivité thermique de  $\text{UO}_{2(s)}$  vaut  $\lambda_2 = 3,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

La pression de vapeur saturante de l'eau à  $345 \text{ °C}$  vaut  $155 \text{ bar}$ .

Dans cette partie, on se place en régime stationnaire et on néglige les variations d'énergie mécanique.

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

On étudie l'évolution de la température entre le centre du combustible  $\text{UO}_{2(s)}$  et l'eau du circuit primaire, qui circule dans l'espace annulaire de rayon allant de  $R_4$  à  $R_5$  et entourant les crayons. On suppose que la température du fluide caloporteur est une constante et vaut  $T_5 = 303 \text{ °C}$ .

On note  $T_2$  et  $T_3$  les températures de part et d'autre de l'interface entre le combustible et la gaine. On note  $T_4$  et  $T_5$  les températures de part et d'autre de l'interface entre la gaine et le fluide caloporteur.

Pour simplifier, on néglige les effets de bord à chaque extrémité des cylindres ; on considère pour l'étude que les  $N$  crayons combustibles de hauteur  $H$  sont disposés les uns au-dessus des autres et que les échanges thermiques se font exclusivement selon une direction radiale.

Les échanges thermiques au niveau d'une interface sont modélisés selon la relation de Newton : la puissance thermique traversant une surface  $dS$  de cette interface s'écrit  $h dS(T_s - T_a)$  où  $h$  désigne le coefficient de transfert conducto-convectif et  $T_s$  et  $T_a$  désignent les températures de part et d'autre de l'interface.

Le coefficient de transfert conducto-convectif entre le combustible et la gaine vaut  $h_2 = 10 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Le coefficient de transfert conducto-convectif entre la gaine et le fluide caloporteur vaut  $h_4 = 25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Chaque crayon est entouré d'une gaine d'épaisseur  $e = R_4 - R_3 = 0,60 \text{ mm}$  dont la conductivité thermique vaut  $\lambda_3 = 16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

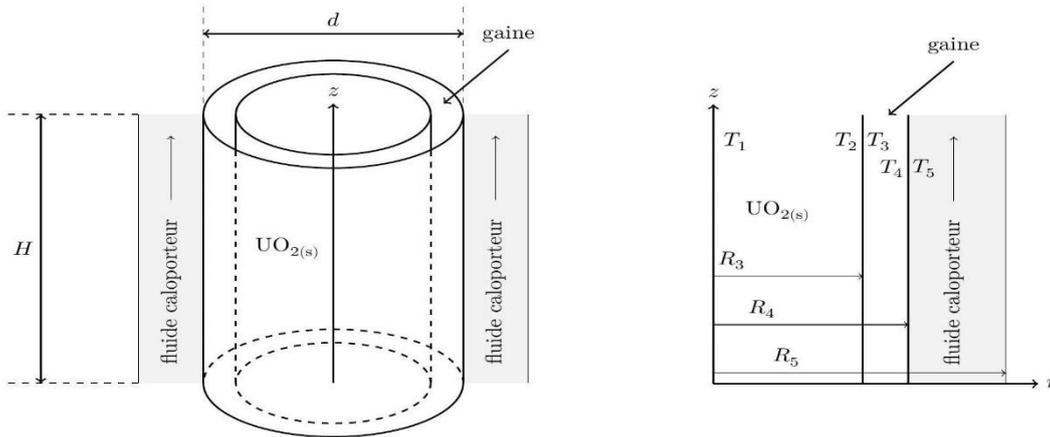


Figure 2

**Q 1.** Exprimer la surface latérale totale, notée  $S_{tot}$ , de l'ensemble des  $N$  crayons combustibles entourés de la gaine en fonction de  $N, d$  et  $H$ .

On note  $P_V$  la puissance thermique par unité de volume engendrée par les réactions de fission au coeur des crayons combustibles et que l'on suppose uniforme. On appelle  $r$  la distance à l'axe du cylindre modélisant l'ensemble des  $N$  crayons.

**Q 2.** Montrer que l'équation de la diffusion thermique vérifiée par la température dans le combustible s'écrit :

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

Exprimer  $A$  en fonction de  $P_V$  et  $\lambda_2$ .

**Q 3.** Exprimer la température  $T(r)$  dans  $UO_{2(s)}$  en fonction de  $P_V, T_2, R_3, \lambda_2$  et  $r$ .

**Q 4.** Exprimer la température  $T_3$  en fonction de  $T_2, P_1, h_2, d, e, H$  et  $N$ .

**Q 5.** Exprimer la température  $T(r)$  en un point de la gaine en fonction de  $T_4, P_1, R_4, \lambda_3, S_{tot}$  et  $r$ .

**Q 6.** Calculer les températures  $T_4, T_3, T_2$  et  $T_1$ .

**Q 7.** Représenter le profil température  $T(r)$  pour  $0 \leq r \leq R_5$ .

**Q 8.** Expliquer pourquoi le bon fonctionnement du pressuriseur du circuit primaire fait partie des critères majeurs de sûreté. Proposer une solution pour pouvoir évacuer une puissance plus importante.

**IB - (Partie facultative) Prise en compte de dépendances longitudinales pour la puissance thermique volumique et la température**

Dans cette partie, on néglige l'influence de la gaine mais on tient compte du profil non uniforme, selon la coordonnée  $z$ , de la puissance thermique générée par les réactions de fission, ainsi que de la dépendance avec  $z$  du champ de température.

Chaque crayon combustible de rayon  $R_4$  et de hauteur  $H$  est refroidi par une circulation d'eau liquide dans un espace annulaire de rayon extérieur  $R_5$  entourant le crayon. On ne considère dans cette sous-partie qu'un seul crayon.

La puissance thermique  $P_V(z)$  par unité de volume engendrée par les réactions de fission au sein de la barre du combustible est modélisée par :  $P_V(z) = P_0 \sin \left( \frac{\pi z}{H} \right)$ . On suppose que les échanges thermiques se font toujours exclusivement dans la direction radiale de la barre de combustible. On appelle  $r$  la distance à l'axe du cylindre.

L'eau liquide circule à la vitesse  $v = 5,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  avec un débit massique  $D_m = 0,30 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ; la température d'entrée (en  $z = 0$ ) de l'eau liquide est  $T_e = 284^\circ\text{C}$  et sa température de sortie (en  $z = H$ ) est  $T_s = 322^\circ\text{C}$ . La capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée constante sur cette plage de température, est prise égale à  $c_5 = 5750 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . On admet qu'il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur pour  $r = R_5$ .

Dans la suite, on suppose que la température de l'eau liquide ne dépend que de  $z$  et on la note  $T(z)$ ; la température dans la barre de combustible dépend de  $r$  et  $z$  et est notée  $T_c(r, z)$ .

**Q 9.** En réalisant un bilan thermodynamique pendant  $dt$  pour l'eau liquide entre les cotes  $z$  et  $z + dz$  (avec  $dz \ll z$ ), en écoulement stationnaire dans l'espace annulaire, justifier que :

$$D_m c_5 [T(z + dz) - T(z)] = P_V(z) \pi R_4^2 dz$$

**Q 10.** Exprimer  $T_s - T_e$  en fonction de  $R_4, H, D_m, c_5$  et  $P_0$ . Exprimer la température  $T(z)$  de l'eau liquide en fonction de  $T_e, T_s, z$  et  $H$ .

On note  $h_{cc}$  le coefficient de transfert conducto-convectif entre la barre de combustible et l'eau liquide dans ce modèle, et  $T_p(z)$  la température de la paroi de la barre de combustible à l'altitude  $z$ .

**Q 11.** Montrer que :

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

Exprimer  $B$  et  $C$  en fonction de  $h_{cc}, H, D_m, c_5$  et  $R_4$ .

**Q 12.** Déterminer la température  $T_c(r, z)$  dans la barre de combustible. Montrer que :

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

Exprimer  $D, E$  et  $F$  en fonction de  $D_m, c_5, H, h_{cc}, \lambda_2$  et  $R_4$ .

**Q 13.** Exprimer la température  $T_c(r = 0, z)$  sur l'axe de la barre de combustible à l'altitude  $z$  en fonction de  $T_e, T_s, D_m, z, H, c_5, h_{cc}, \lambda_2$  et  $R_4$ .

**Q 14.** En déduire l'altitude pour laquelle la température sur l'axe de la barre de combustible est maximale. Calculer la valeur de la température maximale sur l'axe ; on prendra  $h_{cc} = 33 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . Préciser si un critère de sureté en température est respecté.

Le graphe de la figure 4 représente l'évolution de la température de la paroi du crayon combustible avec la cote  $z$ .

**Q 15.** Justifier qualitativement son allure.

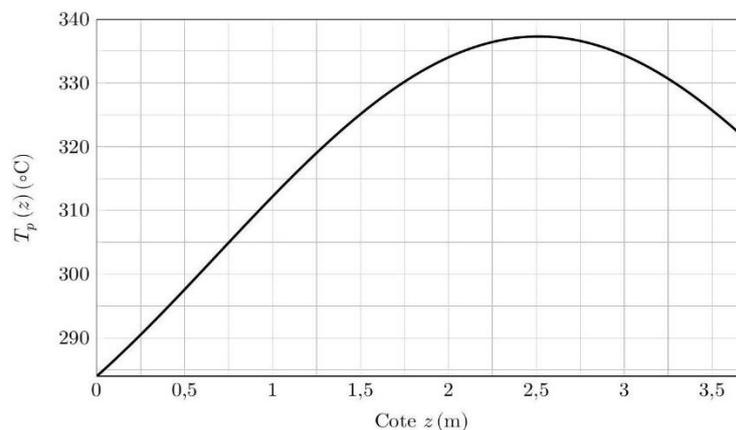
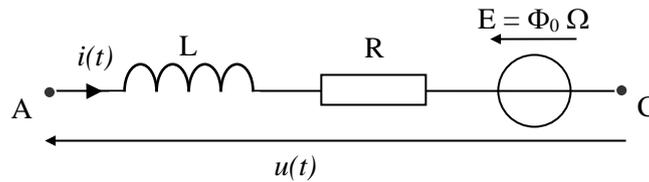


Figure 4 Évolution spatiale de la température  $T_p$  de la paroi du crayon combustible.

### Problème n°4 : Commande d'un moteur à courant continu par un hacheur

Chaque moteur à courant continu du drone est alimenté par un hacheur. La tension  $u(t)$  aux bornes de l'induit et le courant  $i(t)$  qui y circule sont des fonctions périodiques du temps. Leurs valeurs moyennes sont notées  $\langle u(t) \rangle$  et  $\langle i(t) \rangle$ . Le schéma électrique équivalent de l'induit est proposé ci-dessous, avec  $R = 0,10 \Omega$  et  $\Phi_0 = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{rad}^{-1}$  :



L'hélice tourne à vitesse constante. L'induit du M.C.C. représenté figure p4 est alimenté par l'intermédiaire d'un hacheur série connecté à une source de tension idéale de valeur  $U_0 = 12\text{ V}$ .

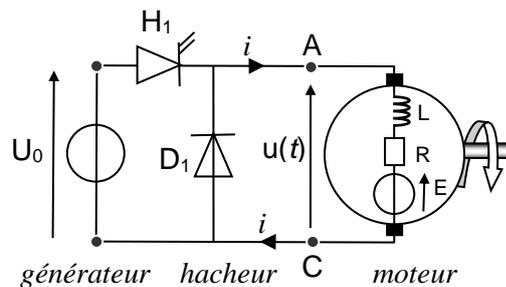
L'interrupteur électronique  $H_1$  est commandé de manière périodique à la période  $T_{H1}$  par un signal rectangulaire ou créneau de rapport cyclique  $\alpha$  et de fréquence de hachage  $N_{H1} = 2,0\text{ kHz}$  généré par un circuit non représenté :

- l'interrupteur  $H_1$  est fermé entre les instants  $0$  et  $\alpha T_{H1}$ ,
- l'interrupteur  $H_1$  est ouvert entre les instants  $\alpha T_{H1}$  et  $T_{H1}$ ,
- à l'état passant, la diode  $D_1$  est assimilée à un interrupteur fermé,
- à l'état bloqué, elle est assimilée à un interrupteur ouvert.

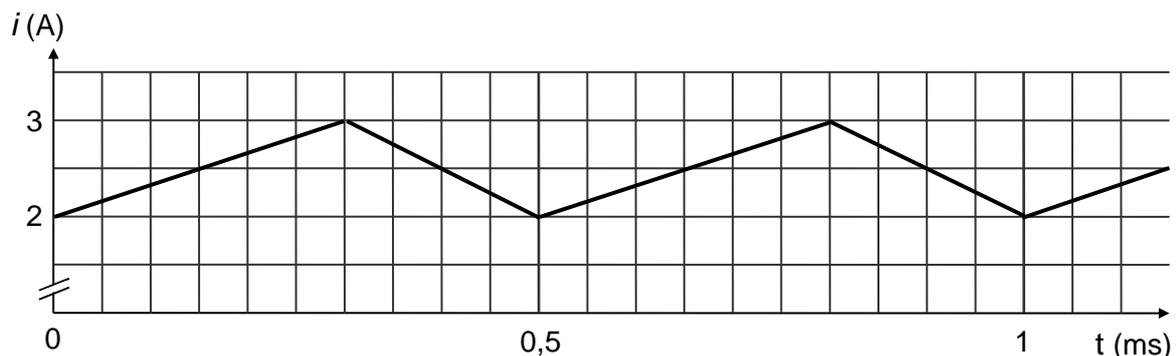
Le rapport cyclique est réglé à  $\alpha = 0,60$ .

- B1.** Montrer qu'un interrupteur idéal ne consomme pas de puissance et que les interrupteurs  $H_1$  et  $D_1$  ne peuvent être ni fermés, ni ouverts simultanément.
- B2.** Quel est le rôle de la diode  $D_1$  dite "de roue libre" ?
- B3.** Représenter sur deux périodes le chronogramme de la tension  $u(t)$ , c'est-à-dire son évolution au cours du temps. Préciser sur le graphe l'amplitude de  $u(t)$  et les instants  $\alpha T_{H1}$  et  $T_{H1}$ .
- B4.** La différence de potentiel aux bornes de la résistance de l'induit est négligée. Calculer la valeur moyenne  $\langle u(t) \rangle$  de la tension  $u(t)$ . En déduire la force contre-électromotrice  $E$  et la vitesse de rotation  $\Omega$  de l'induit en  $\text{tr.min}^{-1}$ .
- B5.** Justifier l'évolution au cours du temps de l'intensité du courant  $i(t)$  représentée sur le graphe figure p5. Établir l'expression de l'ondulation du courant  $\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$  en fonction de  $U_0$ ,  $L$ ,  $\alpha$  et  $T_{H1}$  (en négligeant encore  $R$ ). Préciser le rôle d'une bobine supplémentaire de lissage qui peut être placée en série avec le moteur. A partir du graphe, calculer l'inductance  $L$  de l'induit.
- B6.** Déterminer la valeur moyenne  $\langle i(t) \rangle$  de l'intensité du courant. La chute de tension aux bornes de  $R$  est-elle bien négligeable ?

### ANNEXE



**Figure p4**



**Figure p5**