

Centrale PSI 2024 - Physique-chimie 1

Énoncé

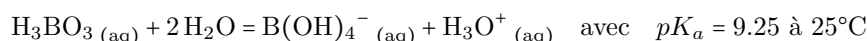
proposé sur [Tout pour CPGérer](#)



A Contrôle de la concentration en bore dans le circuit primaire

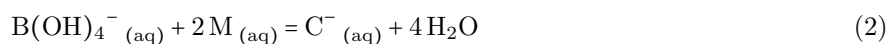
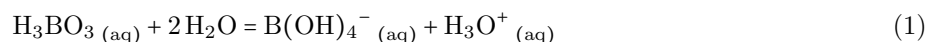
Chaque réacteur nucléaire est équipé d'un circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt. Ce circuit contient un mélange d'eau et de bore. Le bore, présent dans l'eau du circuit primaire sous forme d'acide borique dissous, permet de modérer, par sa capacité à absorber les neutrons, la réaction en chaîne. Les règles d'exploitation demandent de réaliser un contrôle de la concentration en bore.

L'acide borique H_3BO_3 est un monoacide faible ;



A.I Titrage pH-métrique

En présence de D-mannitol (noté M), l'ion B(OH)_4^- donne un ion noté C^- . La dissociation de H_3BO_3 avec le D-mannitol s'écrit :



La constante d'équilibre de la réaction (2) est $K_2 = 10^5$.

Q.1. Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de formation de $\text{C}^- \text{ (aq)}$, avec un coefficient stoechiométrique unité, à partir de l'acide borique et du D-mannitol aqueux à 25°C . Commenter le résultat.

Le mélange $\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ (aq)} + 2 \text{M} \text{ (aq)}$ joue le rôle d'un acide faible au sens de Bronsted. On définit la constante d'acidité apparente de l'acide borique par $K_{a,app} = \frac{a_{\text{C}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_3\text{BO}_3}}$ où interviennent les activités des espèces dissoutes.

Q.2. Exprimer $pK_{a,app}$ en fonction de $pK = -\log K$, $[\text{M} \text{ (aq)}]$ et de la concentration standard c° .

On étudie le dosage de l'acide borique par une solution d'hydroxyde de sodium.

- On prépare 10 mL d'une solution d'acide borique de concentration C_0 ; on ajoute x grammes de D-mannitol en s'assurant de respecter la condition $[\text{M} \text{ (aq)}] \gg [\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ (aq)}]$; on complète à 200 mL avec de l'eau distillée. On ajoute un barreau aimanté afin d'agiter le mélange.
- On dispose dans la burette d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_B = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On appelle V_B le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé au cours du dosage.
- On réalise trois dosages à 25°C avec différentes valeurs de x , l'une d'entre elles correspondant au cas $x = 0$ (absence de D-mannitol). Les trois courbes (a), (b) et (c) correspondantes, obtenues suite à une étude expérimentale figurent sur le graphe de la figure 1.

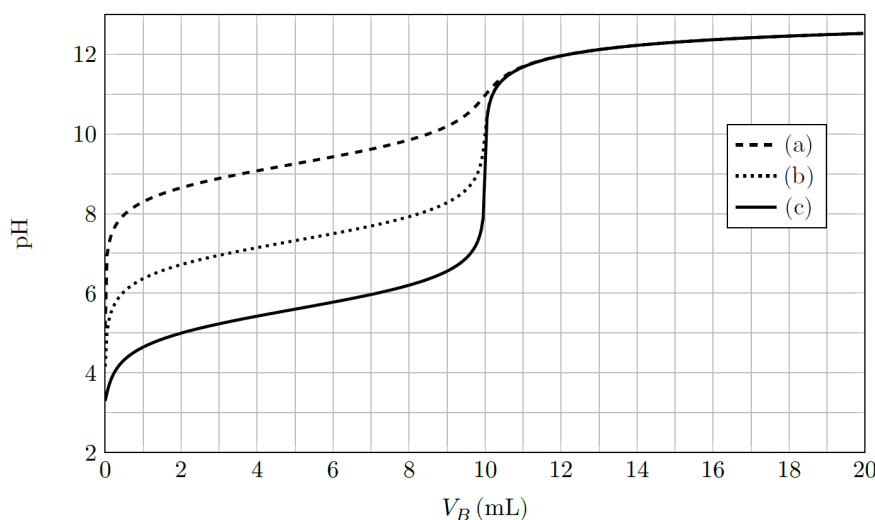


FIGURE 1 – Courbe de titrage pH-métrique de l'acide borique, avec ou sans D-mannitol, par l'hydroxyde de sodium

Q.3. Déterminer C_0 ainsi que les valeurs de x notées respectivement x_a , x_b et x_c ayant conduites à chacune des courbes (a), (b) et (c).

A.II Titrage conductimétrique

On s'intéresse à présent au principe d'une autre technique de titrage, conductimétrique.

- On prépare 10 mL d'une solution d'acide borique de concentration C'_0 ; on la complète avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume $V_A = 40$ mL où la concentration en acide borique est alors notée C_A . On ajoute un barreau aimanté.
- Dans la burette, on dispose d'une solution titrante d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_B = 0.10$ mol·L⁻¹. On appelle V_B le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé au cours du dosage à 25°C.
- On utilise un conductimètre pour suivre l'évolution de la conductivité σ de la solution titrée en fonction du volume V_B .

Q.4. Déterminer la loi de conductivité σ en fonction notamment du volume V_B de solution titrante versé avant et après l'équivalence.

Q.5. Représenter, justifications à l'appui, l'allure de $(V_A + V_B)\sigma$ en fonction de V_B en y repérant le volume réel versé $V_{B,eq}$ à l'équivalence. Conclure sur la possibilité de titrer ainsi le bore en solution.

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

Un flux de neutrons peut activer des atomes qui produisent alors un rayonnement. Les tubes des générateurs de vapeur sont constitués d'Inconel (alliage à base de nickel et de chrome). La composition massique de l'alliage 690 est : 58% de Ni, 31% de Cr et 11% de Fe. Les alliages à base de nickel jouent un rôle important dans les constructions des matériaux utilisés pour le circuit primaire. De nombreuses études (Palmer, Tremaine et Leblanc, etc.) ont été menées sur la solubilité des oxydes métalliques (Ni, Fe, Cr, Co). On étudie par la suite l'oxyde de nickel $\text{NiO}_{(s)}$.

B.I Préliminaires

Q.6. Représenter un diagramme de prédominance ou d'existence en fonction du pH relatif aux espèces $\text{NiO}_{(s)}$ et $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ à une température de 300°C. On prendre une concentration de frontière $C_{fr} = 1.0 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹.

Q.7. Expliquer l'origine de l'irradiation possible des intervenants lors des opérations de maintenance dans le circuit primaire et la préconisation du choix d'un pH supérieur à 3 dans l'eau du circuit primaire à une température de 300°C.

B.II Modèle de Palmer

On considère les espèces $\text{NiO}_{(s)}$, $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Ni(OH)}_{2(aq)}$. On note s la solubilité de l'oxyde de nickel définie par $s = [\text{Ni}^{2+}_{(aq)}] + [\text{Ni(OH)}_{2(aq)}]$.

Q.8. Représenter un diagramme de prédominance en fonction du pH relatif cette fois-ci aux espèces $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Ni(OH)}_{2(aq)}$ à la température de 300°C.

Q.9. Retrouver par le calcul les équations de droite du diagramme simplifié de la figure 2 représentant $\log(s)$ en fonction du pH pour un pH compris entre 3 et 11.

Q.10. Compléter le programme Python du document réponse 2 permettant d'obtenir le tracé du diagramme de distribution donnant en pourcentages $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni(OH)}_2]}$ et $\frac{[\text{Ni(OH)}_2]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni(OH)}_2]}$ en fonction du pH à la température de 300°C. Le programme doit également représenter sur le même graphique une droite verticale correspondant au pH de l'eau neutre à 300°C.

Le tracé obtenu est similaire à celui de la figure 3 réalisé dans les mêmes conditions d'étude.

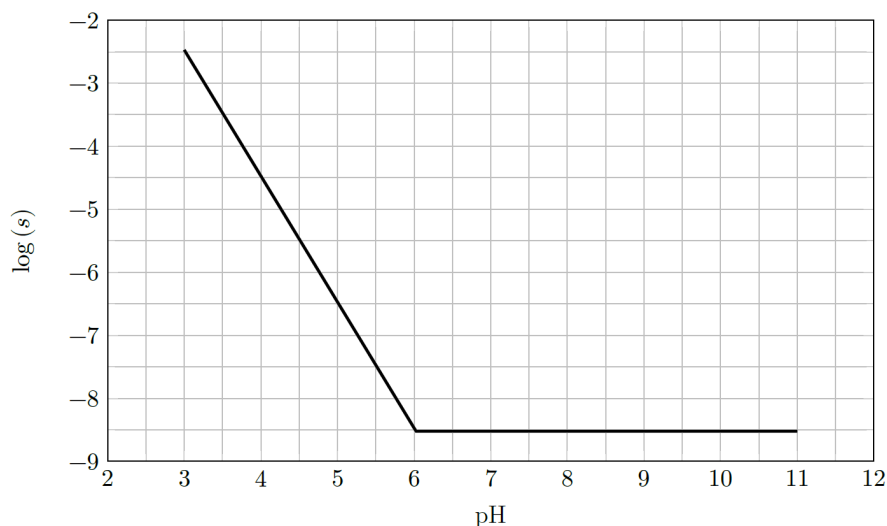


FIGURE 2 – Diagramme de solubilité de l'espèce $\text{NiO}_{(s)}$ en fonction du pH à 300°C

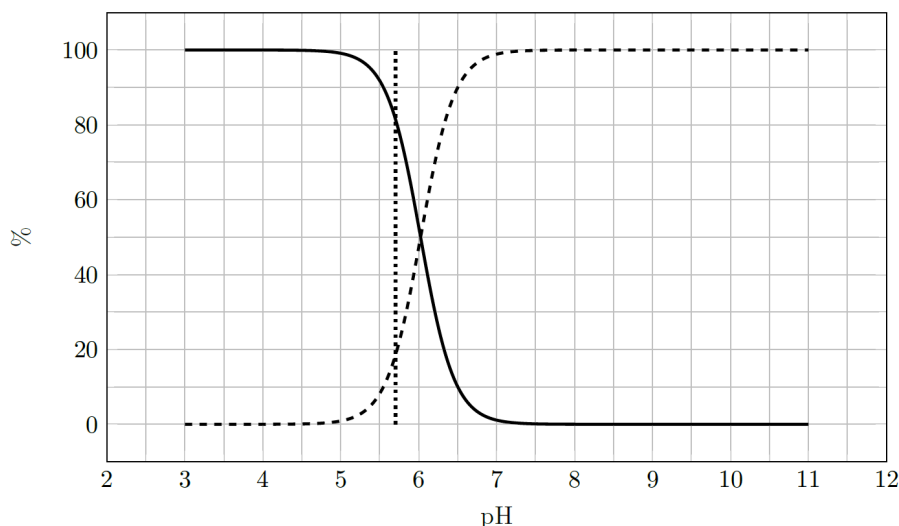
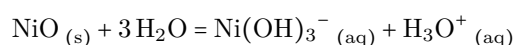


FIGURE 3 – Diagramme de distribution à 300°C

B.III Modèle de Tremaine et Leblanc

Les mesures de Tremaine et Leblanc montrent que la dissolution de l'oxyde de nickel atteint un palier minimum à 300°C entre les pH 7 et 8 avant d'augmenter à nouveau. L'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ (aq) est postulée pour justifier cette augmentation de la solubilité au-delà de pH = 8.

On appelle K_{s3} la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction :



Pour $T = 300^\circ\text{C}$, on a $K_{s3} = 1.699 \times 10^{-18}$.

Q.11. Représenter un diagramme de prédominance en fonction du pH relatif aux espèces Ni^{2+} (aq), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (aq) et $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ (aq) à la température de 300°C.

La solubilité de l'oxyde de nickel est cette fois-ci définie par $s = [\text{Ni}^{2+} \text{(aq)}] + [\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{(aq)}] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^- \text{(aq)}]$.

Le diagramme de solubilité de l'oxyde de nickel est représenté sur la figure 4 pour deux températures différentes.

Q.12. Déterminer par le calcul les valeurs de pH où la solubilité est minimale pour les températures de 300°C et 90°C. On négligera les variations de K_{s3} avec la température.

Lors d'un arrêt à froid, la pression du circuit peut descendre jusqu'à 31 bar et la température jusqu'à 90°C.

Q.13. Expliquer pourquoi il est essentiel de bien choisir le pH lors du fonctionnement en puissance du circuit primaire. Préciser une valeur optimale du pH relativement au nickel. Citer le(s) risque(s) encouru(s) par le personnel lors des opérations de maintenance si le pH n'est pas modifié lors de l'arrêt à froid.

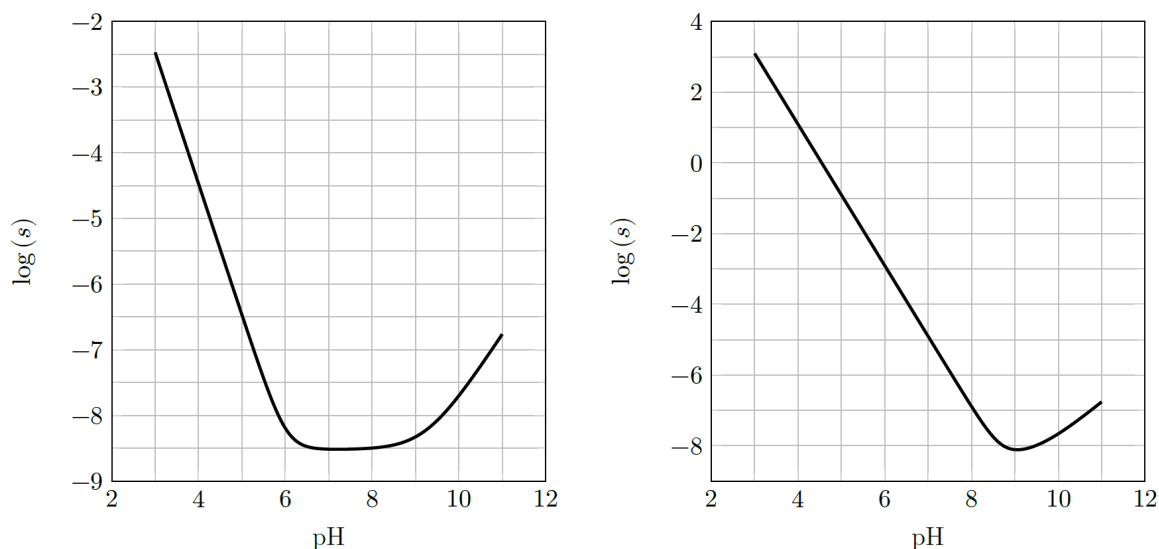


FIGURE 4 – Diagramme de solubilité de l'espèce $\text{NiO}_{(s)}$ en fonction du pH pour deux températures : 300°C et 90°C

Formulaire et données

— Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

avec σ la conductivité de la solution et λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion d'indice i de concentration C_i .

— Tableau des conductivités molaires ioniques à 25°C :

Ion	H_3O^+	Na^+	HO^-	$\text{B}(\text{OH})_4^-$
$\lambda_i \text{ (mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	35,0	5,01	19,8	6,70

— Produit ionique de l'eau à plusieurs températures :

Température (°C)	25	90	300
pK_e	14,00	12,44	11,41

— Équations de réaction et lois d'évolution de leur pK avec la température T en kelvins :

$\text{NiO}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$pK_4 = 6.093 - \frac{5513.46}{T}$
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$pK_5 = -6.09 + \frac{7282.7}{T} + 0.009476T$

— Autres données numériques :

Grandeur	Notation	Valeur	Unité
Masse molaire de l'acide borique	$M_{\text{H}_3\text{BO}_3}$	61.84	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire du D-mannitol	M_D	182.17	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	R	8.314	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Concentration standard	c°	1	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Ne rien écrire

dans la partie barrée

P053-DR/2024-04-08 10:29:23

DOCUMENT RÉPONSE 2

```
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 
7
8  def K5(T): # Température T en kelvins
9      return 
10
11 # Température en kelvins
12 T = 
13
14 # Valeur du pH de l'eau neutre à la température T
15 pHen = 
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] = 
31     # Part y2 = [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
32     y2[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(, ) # Courbe relative à [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
38 plt.plot(, 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()
```