

PSI - PSI 2024 - 2025*
DS N°2
Quatre heures - 09/11/2024

Le DS comprend trois extraits de problèmes de concours, complètement indépendants, que l'on rédigera sur des feuilles séparées.

PARTIE I : Stockage de déchets nucléaires (CentraleSupélec – Extrait) – Les deux parties sont indépendantes

Les parties suivantes étudient de manière extrêmement simplifiée la possibilité d'un stockage géologique de déchets, sous une couche argileuse d'épaisseur $l = 50$ m (Figure 3). Les vecteurs seront notés en gras.

II.A - Aspect thermique

Du fait de la radioactivité des produits de fission, les déchets sont très exothermiques. Le champ de température $T(x, t)$ est supposé unidimensionnel, dans un cylindre d'argile (masse volumique ρ_a , conductivité thermique K_a , capacité calorifique massique c_a , diffusivité thermique D_T) de section S . L'énergie thermique s'évacue suivant la loi de Fourier :

$$\mathbf{j}_T(x, t) = -K_a \text{grad}(T).$$

II.A.1) Quel est le nom et l'unité du vecteur $\mathbf{j}_T(x, t)$?

II.A.2) Établir l'équation de la chaleur vérifiée par $T(x, t)$.

II.A.3) Relier D_T aux caractéristiques de l'argile.

II.A.4) Interpréter le résultat obtenu lorsqu'on remplace t par $-t$ dans l'équation de la chaleur de la question II.A.2.

Après 30 ans d'entreposage en surface, N colis de déchets C sont uniformément répartis sur la surface S en $(x, t) = (0, 0)$. La puissance dégagée par un colis suit approximativement la loi $p(t) = p_0 e^{-t/\tau}$ avec $p_0 = 1$ kW et $\tau = 43$ ans.

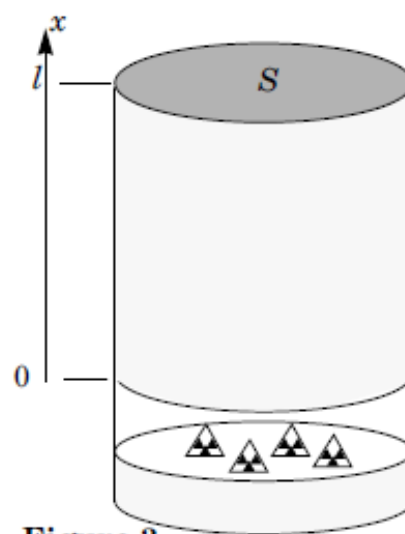


Figure 3

II.A.5) Justifier en les interprétant physiquement la condition initiale et les conditions aux limites suivantes :

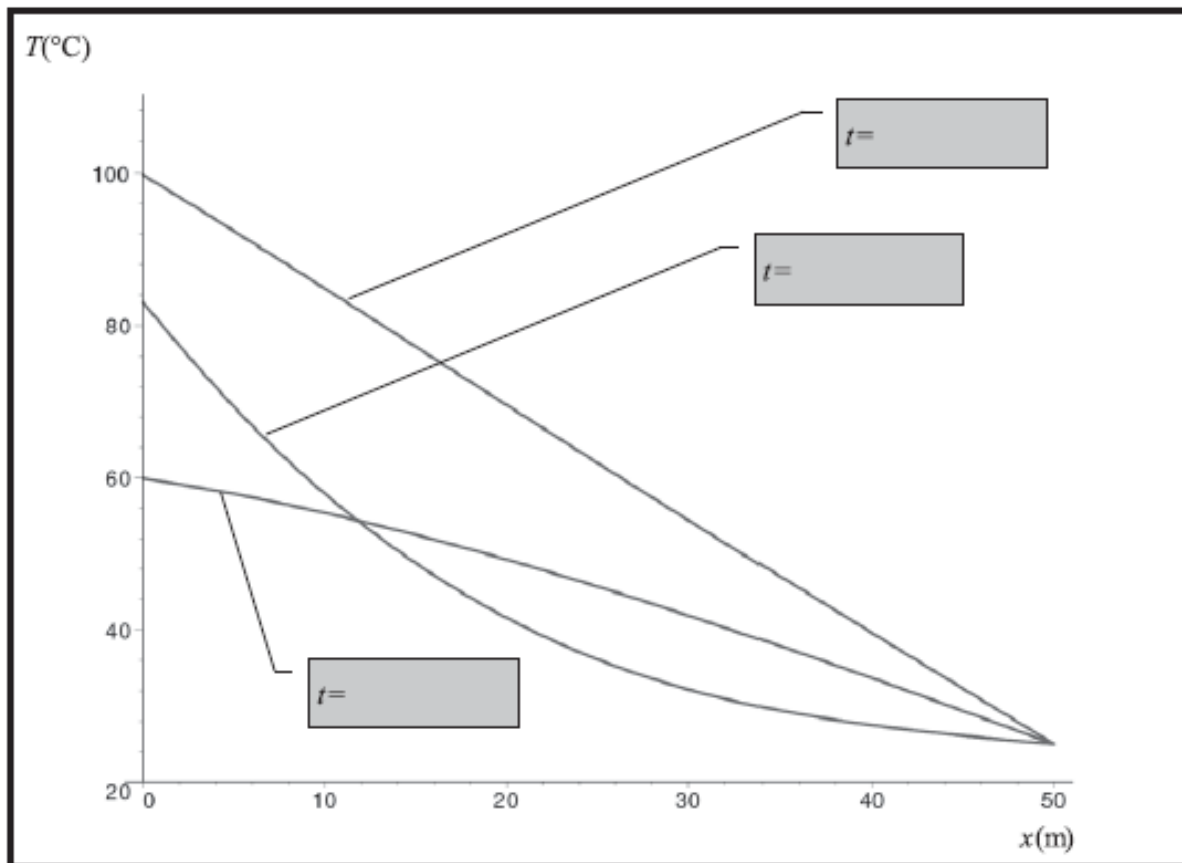
$$T(x, 0) = T_0 ; T(l, t) = T_0 ; \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = -\frac{Np(t)}{2K_a S}.$$

La solution $T(x, t)$ est représentée sur l'annexe 1, au bout de 10, 40 et 100 ans, avec $T_0 = 25^\circ \text{C}$, dans le cas où la température maximale tolérée est de 100°C .

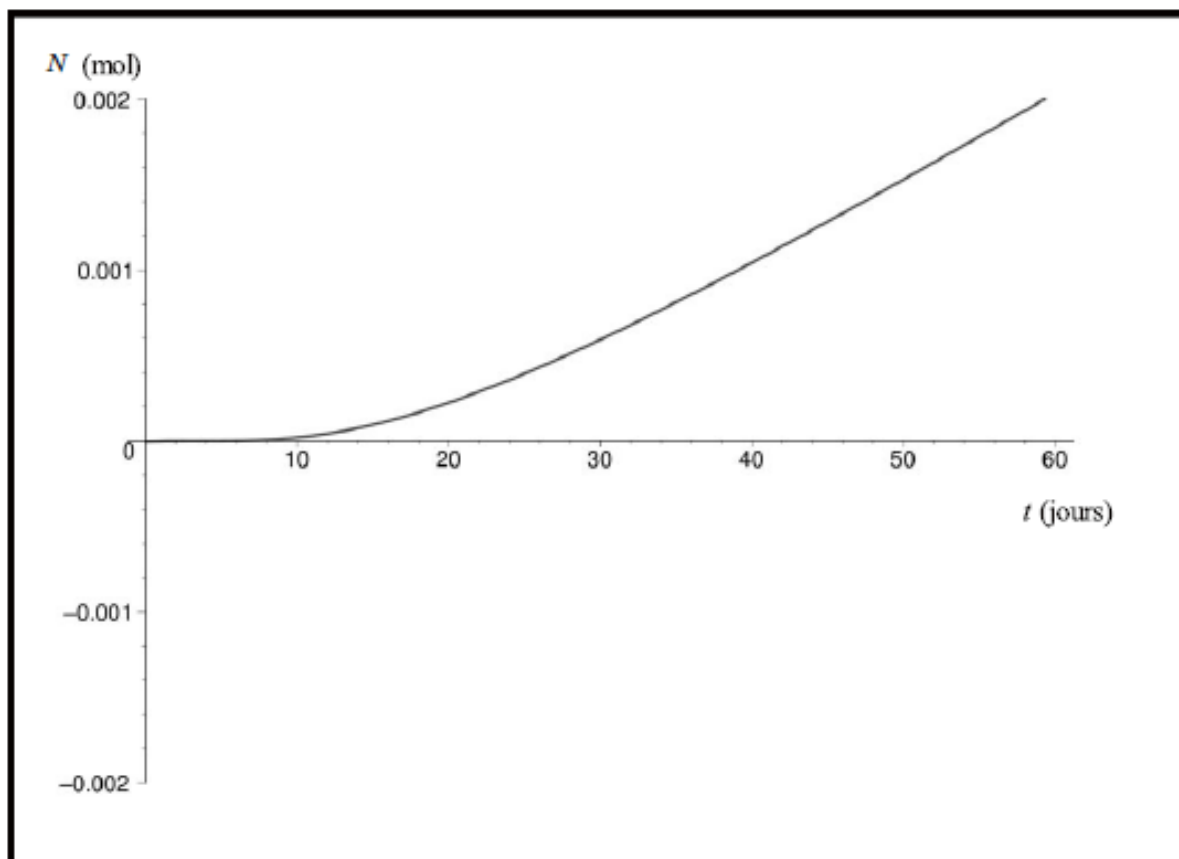
II.A.6) Compléter le diagramme de l'annexe 1 en identifiant les trois courbes et en justifiant très soigneusement. Donner ensuite une interprétation de l'évolution de $T(0, t)$.

II.A.7) $K_a = 1,5 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. À partir de ce diagramme, expliquer comment on peut accéder à la surface nécessaire à l'enfouissement du stock des déchets C français, estimé à 36 000 colis. Donner une estimation numérique de cette surface.

Annexe 1



Annexe 3



II.C - Barrière géologique

On s'intéresse maintenant à une espèce non retenue au voisinage du colis. Cette espèce est alors susceptible de diffuser dans l'argile environnante. La géométrie utilisée est la même que dans la partie II.A (figure 3), et le problème est encore considéré unidimensionnel. On négligera ici la décroissance radioactive des concentrations.

Simultanément à la diffusion, une partie des déchets se fixe dans l'argile (phénomène de sorption). On écrit donc la concentration totale de l'espèce considérée (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) sous la forme $c_t(x, t) = c(x, t) + c_f(x, t)$, où $c(x, t)$ et $c_f(x, t)$ représentent respectivement la concentration en espèce mobile et la concentration en espèce fixée. Ces deux concentrations sont liées par $c_f(x, t) = K_s c(x, t)$, où K_s est une constante.

Le vecteur densité de courant de particules (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) s'obtient alors par la loi de Fick, à partir de la concentration $c(x, t)$ en espèce mobile $j_c(x, t) = -D \text{grad}(c)$, où D est le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de l'espèce mobile.

II.C.1) À l'aide d'un bilan de matière dans une tranche d'argile de section S , comprise entre x et $x + dx$, montrer que $c(x, t)$ vérifie une équation de diffusion :

$$D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t},$$

où l'on exprimera D' en fonction de D et K_s .

On impose les conditions aux limites :

$$c(0, t) = C_0$$

$$c(l, t) = 0$$

$$c(0 < x < l, 0) = 0$$

II.C.2) Justifier que la solution $c_0(x)$ de l'équation de la diffusion en régime permanent soit une fonction affine de x . Expliciter complètement cette solution.

On pose $c(x, t) = c_0(x) - c'(x, t)$.

II.C.3) Donner l'équation et les conditions aux limites vérifiées par $c'(x, t)$.

On cherche pour c' une solution de la forme $c'(x, t) = f(x)g(t)$ où $f(x)$ et $g(t)$ sont deux fonctions à déterminer.

II.C.4) Montrer que $g(t)$ est nécessairement de la forme $Ae^{-t/\tau}$, où A et τ sont deux constantes. Justifier $\tau > 0$.

II.C.5) En déduire la forme de $f(x)$. En tenant compte des conditions aux limites en $x = 0$ et $x = l$, montrer que τ ne peut prendre que les valeurs discrètes $\tau_n = \tau_1/n^2$, où n est un entier non nul, et préciser la valeur de τ_1 en fonction de D' et l .

La fonction $c_0^*(x)$, périodique de période $2l$, impaire, et qui coïncide sur $]0, l[$ avec $c_0(x)$ admet comme développement en série de Fourier :

$$c_0^*(x) = \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n} \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right).$$

II.C.6) Vérifier soigneusement que

$$c(x, t) = \left[c_0(x) - \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n} \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right]$$

est solution de ce problème de diffusion.

II.C.7) Donner l'expression littérale du flux $\phi(l, t)$ à travers la surface S , en $x = l$.

II.C.8) En déduire la quantité de matière $N(t)$ évacuée à la surface entre 0 et t ; on donne :

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = -\frac{\pi^2}{12}.$$

II.C.9) Montrer que $N(t)$ admet une asymptote pour $t \gg \tau_1$, dont les paramètres permettent de déterminer les valeurs de D et de D' .

La courbe expérimentale de l'Annexe 3 a été réalisée pour une expérience modèle de diffusion des cations lithium Li^+ dans une argile, avec $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $S = 30 \text{ cm}^2$ et $l = 0,5 \text{ cm}$.

II.C.10) En déduire graphiquement les valeurs numériques de D et D' . Calculer K_s .

II.C.11) Déterminer l'ordre de grandeur du temps nécessaire au lithium pour atteindre la biosphère, que l'on considérera distante de 50 m. Quel serait ce temps en l'absence de sorption ?

PARTIE II : Electrolyse du sulfate de cobalt (Mines-Ponts – Extrait)

Données nécessaires à la résolution de ce problème :

- Potentiels standard à 298 K :

Couple	Co^{2+}/Co	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}/Cu	Fe^{2+}/Fe
$E^\circ \text{ (V)}$	- 0.29	0	1.23	0.34	- 0.44

- $F = 96500 \text{ C/mol}$
- Surtensions aux électrodes :
 $\eta_{\text{A}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{graphite}} = + 0.7 \text{ V}$; $\eta_{\text{C}}(\text{H}_{2(\text{g})})_{\text{Al}} = - 0.4 \text{ V}$; $\eta_{\text{C}}(\text{Co})_{\text{Al}} = - 0.1 \text{ V}$; $\eta_{\text{C}}(\text{Co})_{\text{Fe}} = - 0.15 \text{ V}$
- Numéros atomiques :
 $\text{Co} = 27$; $\text{N} = 7$; $\text{H} = 1$
- Masses molaires en g/mol :
 $\text{H} = 1.0$; $\text{O} = 16.0$; $\text{S} = 32.1$; $\text{Co} = 58.9$

L'objectif est de réaliser le dépôt électrolytique de cobalt métallique le plus pur possible.

La solution à électrolyser renferme :

- de l'acide sulfurique considéré comme un diacide fort $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$,
- du sulfate de cobalt (II) entièrement dissocié,
- du sulfate de cuivre (II) entièrement dissocié.

On indique que les ions sulfates sont électrochimiquement inactifs.

B0.

Avant de réaliser l'électrolyse proprement dite, une opération chimique préalable, appelée cémentation et décrite ci-dessous, permet d'éliminer les ions Cu^{2+} .

- Justifier, en examinant les potentiels standard des couples, la nécessité de cette opération avant l'électrolyse.
- L'opération consiste à faire réagir à chaud la solution à électrolyser avec de la poudre de fer. En utilisant les données du texte et en vous appuyant sur un tracé de courbes $i(E)$, justifier que l'on puisse n'éliminer que les ions Cu^{2+} et donner la réaction bilan de l'opération de cémentation.

***L'électrolyse** est réalisée dans une cuve en ciment revêtue de PVC, en maintenant une température constante entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Le pH de l'électrolyte est stabilisé à une valeur de 3. Une circulation de l'électrolyte est assurée dans la cuve.*

La solution initiale à électrolyser ne renferme plus d'ions Fe^{2+} et contient $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à la concentration massique de 50 g.L^{-1} .

Pour simplifier, les calculs de potentiels seront réalisés dans les conditions standard à 25°C , excepté pour les concentrations en H_3O^+ et Co^{2+} qui seront celles de l'électrolyse ($\text{pH} = 3$).

Dans les questions B1. et B2., seules des considérations thermodynamiques seront prises en compte.

B1. Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'anode, puis à la cathode, sachant que l'intervention de l'ion sulfate n'est pas prise en compte ? Préciser pour chacune d'elles, la valeur théorique des potentiels d'électrodes (NERNST).

B2. Quelles sont les réactions les plus favorisées thermodynamiquement à l'anode et à la cathode ? Quelle tension minimum faut-il appliquer pour obtenir une électrolyse ? De quelle électrolyse s'agit-il ?

Pour récupérer du cobalt métal, il convient de considérer les aspects cinétiques.

B3. Représenter schématiquement, en tenant compte des surtensions, l'allure des courbes intensité-potential correspondantes.

B4. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse ; est-elle maintenant sous contrôle thermodynamique ou cinétique ?

La chute ohmique relative aux électrodes et à l'électrolyte s'élève à $1,1 \text{ V}$.

B5. Déterminer la tension minimale de fonctionnement de la cuve d'électrolyse.

L'électrolyse est réalisée sous une tension de $3,5 \text{ V}$ avec une intensité de 10 kA , et une densité de courant j de 400 A.m^{-2} .

B6. Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse ?

La masse de cobalt réellement obtenue journalièrement s'élève seulement à 256 kg .

B7. Définir puis calculer le rendement faradique. Expliquer, en vous appuyant sur les courbes intensité-potential précédemment tracées, pourquoi ce rendement ne peut atteindre 100%.

B8. Déterminer la consommation massique d'énergie, exprimée en kJ.kg^{-1} (énergie nécessaire pour déposer un kilogramme de cobalt).

PARTIE III : Pompe à chaleur (Banque PT – Extrait)

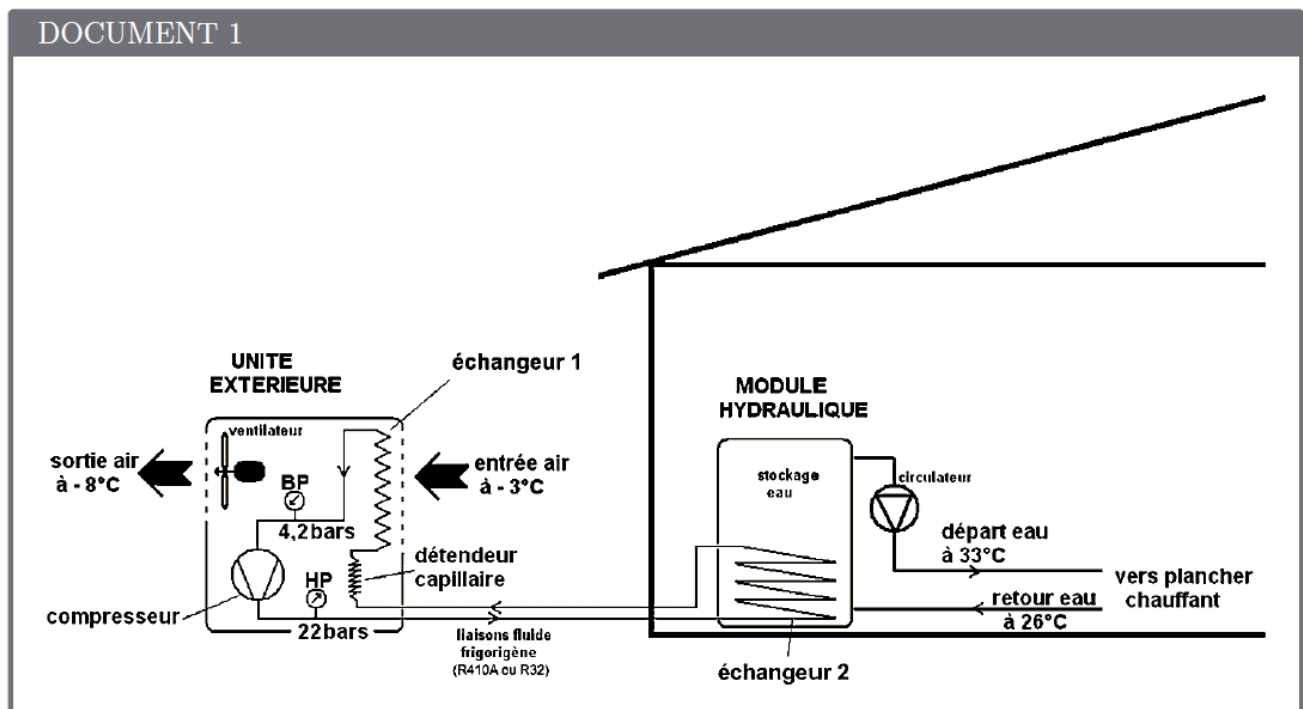
Dans le cadre de la rénovation énergétique des bâtiments afin de lutter contre le réchauffement climatique, il est préconisé l'installation de pompe à chaleur. En effet, ce dispositif permet d'effectuer des économies d'énergie pour le chauffage des habitations et la production d'eau sanitaire.

PARTIE A : Modèle ditherme

1. Présenter sous forme de schéma annoté, le principe de fonctionnement d'une pompe à chaleur ditherme fonctionnant entre une source chaude thermostatée (de température T_C) et une source froide thermostatée (de température T_F).
2. On considère comme système thermodynamique le fluide de la pompe à chaleur. Préciser, en justifiant, les signes de Q_C transfert thermique reçu par le système de la part de la source chaude, de Q_F transfert thermique reçu par le système de la part de la source froide et de W travail mécanique reçu de la part du système mécanique sur un cycle de fonctionnement.
3. Définir l'efficacité (ou COP) de cette pompe à chaleur. L'exprimer en fonction uniquement des transferts thermiques Q_C et Q_F .
4. Déterminer l'expression de l'efficacité (ou COP) de la pompe à chaleur en fonction de T_C et T_F respectivement température de la source chaude et température de la source froide, de l'entropie créée au cours d'un cycle de fonctionnement que l'on notera S_c et de W . Donner son ordre de grandeur pour une machine réelle.
5. Représenter graphiquement l'évolution du COP en fonction de S_c (en considérant W , T_C et T_F constants).
6. Interpréter physiquement le cas $S_c = 0$.

PARTIE B : Fonctionnement de la pompe à chaleur à fluide $R410A$

Le schéma de principe d'une telle installation est présenté dans le document 1.



7. À l'aide du Document 1, identifier la source chaude et la source froide ainsi que le système mécanique qui échange un travail avec le fluide de la pompe à chaleur.

On étudie dans cette partie le fonctionnement réel de la pompe à chaleur fonctionnant avec le fluide *R410A*. Cette pompe à chaleur est composée des organes thermodynamiques suivants : un compresseur, un condenseur (dans lequel a lieu une liquéfaction), un détendeur et un évaporateur. Le fluide *R410A* subit alors les transformations décrites dans le document 2.

DOCUMENT 2

En régime permanent d'écoulement le fluide *R410A* subit les transformations suivantes :

- 1 → 2 : Le fluide à l'état gazeux sous la pression $P_b = 4,2$ bars et à la température de -12°C subit une compression isentropique jusqu'à la pression $P_h = 22$ bars dans un compresseur ;
- 2 → 3 : le gaz entre dans le condenseur où il y subit dans un premier temps un refroidissement isobare selon une désurchauffe, pour atteindre un état de vapeur juste saturante ;
- 3 → 4 : toujours dans le condenseur, le fluide subit une liquéfaction jusqu'au liquide juste saturé à la pression P_h ;
- 4 → 5 : le liquide subit alors un sous-refroidissement isobare jusqu'à la température de 30°C et sort du condenseur ;
- 5 → 6 : le liquide entre dans le détendeur (adiabatique et sans partie mobile) pour y subir une détente jusqu'à la pression P_b ;
- 6 → 7 : le fluide entre dans l'évaporateur pour y subir une vaporisation totale à la pression P_b pour se retrouver sous forme de vapeur juste saturante ;
- 7 → 1 : avant de sortir de l'évaporateur, la vapeur juste saturante subit une surchauffe avant de rentrer dans le compresseur.

Pour un fluide en écoulement permanent à travers un organe thermodynamique à une entrée et une sortie on rappelle le premier principe industriel :

$$\Delta_{(e,s)}(h + e_c + e_p) = w_i + q$$

avec h enthalpie massique du fluide, e_c énergie cinétique massique du fluide, e_p énergie potentielle massique du fluide, w_i travail massique reçu par le fluide et q transfert thermique massique reçu par le fluide.

Dans la suite on négligera les variations d'énergies cinétique et potentielle massiques devant la variation d'enthalpie massique. On négligera les pertes de charges dans les canalisations.

Sur le document 1 figurent les deux échangeurs (échangeur 1 et échangeur 2) de la pompe à chaleur : l'un est le condenseur, l'autre est l'évaporateur.

8. Au contact de quelle source doit être mis le condenseur ? Identifier l'échangeur, présent sur le document 1, concerné en justifiant la réponse.
9. Au contact de quelle source doit être mis l'évaporateur ? Identifier l'échangeur, présent sur le document 1, concerné en justifiant la réponse.
10. En appliquant le premier principe à l'écoulement permanent à travers le détendeur en déduire la nature de la transformation subie par le fluide.
11. La transformation subie par le fluide dans le compresseur est considérée isentropique dans un premier temps. Comment peut-on justifier cette hypothèse ?

On fournit le diagramme enthalpique en annexe (à rendre avec la copie) du fluide *R410A*.

12. À l'aide du document 2 représenter les différents points du cycle effectué par le fluide *R410A* noté de 1 à 7 sur le diagramme fourni en annexe. On précisera le sens d'évolution le long de ce cycle.
13. Sans s'aider des isotitres figurant sur le diagramme fourni, déterminer le titre massique du seul point du cycle dans un état diphasique. Commenter.
14. Déterminer à l'aide du diagramme :

- le travail massique indiqué reçu par le fluide de la part du compresseur ;
- le transfert thermique massique reçu par le fluide à la traversée du condenseur ;
- le transfert thermique massique reçu par le fluide à la traversée de l'évaporateur.

15. Quel est l'intérêt de la surchauffe ?
16. Calculer l'efficacité de la pompe à chaleur fonctionnant avec le fluide *R410A* (on donnera le résultat avec deux chiffres significatifs). Quel est l'intérêt d'une pompe à chaleur par rapport à un chauffage électrique ?
17. En réalité, la transformation subie par le fluide à la traversée du compresseur n'est pas isentropique. L'efficacité réelle vaut 90% de l'efficacité calculée à la question précédente et le reste du cycle est inchangé. Quelle est alors la température en sortie du compresseur ?

PARTIE C : Remplacement du fluide *R410A* par le fluide *R32*

DOCUMENT 3

Dans la majorité des modèles de pompes à chaleur air/eau, la production de chaleur était réalisée avec un fluide surnommé *R410A*, un gaz fluoré qui est progressivement retiré du marché, depuis 2016, au bénéfice d'un autre, considéré comme plus compatible avec la question environnementale : le *R32*.

La réglementation européenne CE 517/2014, ou réglementation F-Gaz, a été mise en place dans l'ensemble de l'Union afin de cadrer l'usage des fluides fluorés. Entrée en vigueur au 1er janvier 2015, elle a pour objectif final de réduire les émissions de gaz à effet de serre à hauteur de 80%, d'ici 2050.

Répondant aux exigences européennes sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre, le gaz *R32* est un atout pour les nouvelles pompes à chaleur arrivant sur le marché. Voici ses différents avantages :

- Un impact 75% moins élevé sur l'environnement par rapport aux autres fluides frigorigènes tels que le *R410A* grâce à un PRG (Pouvoir de Réchauffement Global) à 675 kg éq CO₂.
- Le *R32* permet d'obtenir un gain de performance thermique de 6 à 7% par rapport aux équipements alimentés en *R410A*.
- Sa performance augmentée permet de réaliser des économies sur votre facture énergétique et de rendre votre habitat moins énergivore.
- La composition du fluide le rend plus manipulable, avec la possibilité de le charger dans votre système de chauffage à l'état liquide comme gazeux, contrairement au *R410A*.
- À composant unique et donc totalement pur, il est plus facilement recyclable et a un impact nul sur la couche d'ozone

source : www.izi-by-edf-renov.fr

On fait l'hypothèse que le cycle subit par le fluide *R32* est approximativement le même que celui du fluide *R410A*. Le tableau suivant donne les valeurs massiques pour les points 1 à 7 :

Points	1	2	3	4	5	6	7
h en kJ kg^{-1}	518	588	512	268	254	254	510

18. Vérifier le gain de performance annoncé dans le Document 3.

