

## ENJEUX ENÉRGÉTIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

Corrigé proposé par *M. Belkheiri Driss*

Les besoins de l'humanité en énergie sont énormes et vitaux ; la consommation moyenne annuelle par habitant vaut environ  $23\text{MWh}\cdot\text{an}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ , soit l'équivalent de 2t de pétrole ou 1g d'uranium ( $^{235}\text{U}$ ). Les principales sources d'énergie fossile, le charbon et le pétrole, sont en épuisement et sont polluantes, en plus.

Les enjeux énergétiques et environnementaux s'imposent, d'où la nécessité d'avoir recours à d'autres sources, comme les énergies renouvelables et la conversion chimique-électrique ; et à ce propos les accumulateurs à base de lithium connaissent un formidable essor depuis la découverte des anodes de graphite par R. Yazami, et ses équipes, vers 1990, et on cherche à augmenter davantage la capacité de stockage de leur énergie massique (en  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et volumique. Ainsi ces accumulateurs sont omniprésents dans les ordinateurs, les téléphones, les véhicules électriques (ou hybrides), etc..

Cette épreuve comporte de nombreuses questions indépendantes.

**Données**

- La température  $T(K) = 273 + t(^{\circ}\text{C})$ .
- La pression standard :  $P^{\circ} = 1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$ .
- On note  $\varphi$  l'état physique d'un corps A :  $A_{\varphi:s,ou,l,ou,g}$ , où s : solide, l : liquide, g : gazeux, etc.
- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,32\text{ SI}$
- La charge de l'électron, noté  $e^-$ , est  $q = -e = -1,6 \cdot 10^{-19}\text{ C}$  ; le Faraday  $1F = e \cdot N_A = 96500\text{ C}$ .
- Formule de Nernst donnant le potentiel  $E(\text{ox/red})$  à  $25^{\circ}\text{C}$ :

$$\text{Ox} + n.e^- + \alpha.H_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{red} + \beta.H_2\text{O} : E(\text{ox/red}) = E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{0,06}{n} \cdot \log_{10} \frac{a_{\text{ox}} \cdot a_{H_3\text{O}^+}^{\alpha}}{a_{\text{red}}}$$

où  $a_X$  représente l'activité de la substance chimique X considérée et  $E^{\circ}$  le potentiel standard.

- Le produit ionique de l'eau  $K_e(298\text{K}) = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .
- D'autres données sont insérées dans les parties concernées.

**Exercice**

## 1. Généralités

1.1 Structures électroniques des éléments  $^1_1\text{H} : 1s^1$  et  $^{16}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^2$ .

1.2 On considère la réaction :  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

L'oxydant est le dioxygène  $\text{O}_2$  ; Le réducteur est le dihydrogène  $\text{H}_2$ .

Un oxydant est une entité chimique susceptible de capter des électrons ;

Un réducteur est une entité chimique susceptible de céder des électrons.

1.3 Le solvant  $\text{H}_2\text{O}$  peut être oxydé ou réduit.

Dans le couple  $\text{ox}_1/\text{H}_2\text{O}$ , l'oxydant  $\text{ox}_1$  est  $\text{O}_2$  :  $\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

Dans le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{red}_2$ , le réducteur  $\text{red}_2$  est  $\text{H}_2$  :  $\text{H}_2\text{O} + 2e^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

2. Pile à combustible La pile à combustible est basé sur la réaction  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

2.1 On a la demi-réaction  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2,g}$ .

Le nombre de moles de dihydrogène  $n_{H_2}$  est lié au nombre de moles d'e-  $n_{e^-} n_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{e^-}$ .

2.2 Soit  $Q$  la charge qui circule lors de la consommation de  $m_{H_2} = 1kg$  :  $n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}}$  (= 500 moles).

On en déduit  $n_{e^-}$  (= 1000 moles), de charge  $Q = e \cdot N_A \cdot n_{e^-} = F \cdot n_{e^-} = 2 \cdot F \cdot \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = 9,6 \cdot 10^7 C$ .

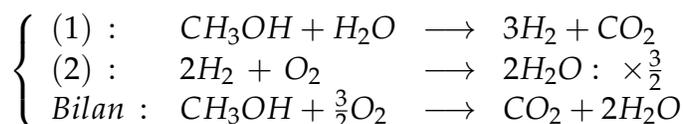
Or  $1C = 1A \cdot 1s = 10^3 mA \cdot \frac{1}{3600} h$ , donc  $Q = 2,67 \cdot 10^7 mA \cdot h$ .

2.3 La fém de la pile est  $E = 0,7V$ . La valeur de l'énergie électrique est  $W_e = Q \cdot E$ , soit  $W = 6,76 \cdot 10^7 J$ .

On obtient  $H_2$  par  $CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO_2$ , d'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T) = 10,41 - 0,2205 \cdot T$  ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ).

2.4 L'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T = 300 + 273 = 573K) = -1,16 \cdot 10^5 J < 0$  : donc cette réaction est quantitative à  $t = 300^\circ C$ .

2.5 On considère le bilan global des deux réactions précédentes :



Le fonctionnement global pile-réformeur revient à la combustion du méthanol avec le dioxygène.

3. On considère l'accumulateur au plomb : voir figure 1. On étudie sa décharge

◇ La cathode (+) est formée de l'oxyde  $PbO_2$  entourant  $Pb$  et fait intervenir le couple  $PbO_2/Pb^{2+}$ , en milieu acide ;

◇ L'anode (-) est une plaque de  $Pb$  et fait intervenir le couple  $Pb^{2+}/Pb$  ;

◇ L'électrolyte est une solution  $S_0$  concentrée de  $H_2SO_4$  de concentration  $c$ .

Exemple d'un accumulateur avec : Charge :  $Q = 40A \cdot h$  . Force électromotrice fém :  $E = 12V$ .

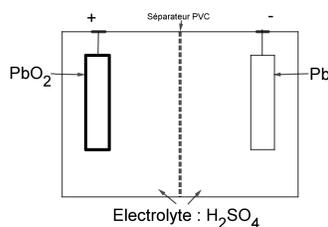


Figure 1: accumulateur au plomb

3.1 Lors de la décharge, on a les deux demi-réactions aux deux bornes :

A la borne négative :  $Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

A la borne positive :  $PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$

D'où la réaction globale :  $Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \longrightarrow 2Pb^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$ .

3.2 La décharge  $Q = 40 A \cdot h = 40.3600 C = 1,44.10^5 C$ , le nombre de moles d' $e^-$  ayant circulé est  $n_{e^-} = \frac{Q}{N_A e}$ .

Le nombre de moles de Pb ayant réagit est  $n_{Pb} = \frac{n_{e^-}}{2}$ .

La masse de plomb ayant réagi  $m_{Pb} = n_{Pb} \cdot M_{Pb} = m_{Pb} = M_{Pb} \cdot \frac{Q}{2F}$ ; AN :  $m_{Pb} = 154 g$ .

3.3 Détermination la concentration  $c$  de  $S_0$ .

On réalise  $S_1$  :  $1 mL$  de  $S_0$  +  $1000 mL$  d'eau ; on a  $pH_{S_1} = 2,13$ .

3.3.1 La première acidité de  $H_2SO_4$  est forte et la 2<sup>ème</sup> a un  $pK_{a,2}(HSO_4^- / SO_4^{2-}) = 1,9$ .

Les deux réactions acidobasiques de l'acide sulfurique:



On a aussi l'autoprotolyse de l'eau.

Finalement, en solution on a :  $SO_4^{2-}$ ,  $H_3O^+$ ,  $HSO_4^-$  et très peu de  $OH^-$ .

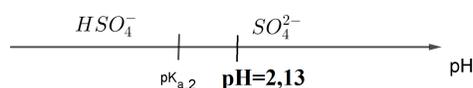


Figure 2: domaine de pH pour la prédominance des espèces

3.3.2 On a  $[OH^-] = \varepsilon \rightarrow 0$  et  $H_2SO_4 \rightarrow 0$ .

On a trois inconnues et on a besoin de trois relations ; on note  $a = [HSO_4^-]$ ,  $b = [SO_4^{2-}]$  et  $h = [H_3O^+]$ .

(1) : conservation de la matière  $c_1 = a + b$  ;

(2) : L.A.M  $K_{a,2} = \frac{b \cdot h}{a}$  ;

(3) : Electroneutralité  $h = a + 2b + \varepsilon$

3.3.3 Détermination de la concentration  $c_1$

(1) et (2) donnent :  $a = \frac{c_1 \cdot h}{h + K_{a,2}}$  et  $b = \frac{c_1 \cdot K_{a,2}}{h + K_{a,2}}$ , et qu'on reporte dans (3)

On obtient  $c_1 = \frac{h \cdot (h + K_{a,2})}{h + 2 \cdot K_{a,2}}$ ; AN  $c_1 = 4,54.10^{-3} mol \cdot L^{-1}$

On en déduit la valeur de  $c$  : d'où  $c = 1000 \cdot c_1 = 4,54 mol \cdot L^{-1}$ .

## Problèmes

### Problème (16 points/20) : des étapes dans l'élaboration d'un combustible nucléaire à base d'uranium

Dans cette partie, des rectifications numériques ont été apprêtées : question 2.2 et question 6.3

L'uranium possède deux isotopes :  ${}_{92}^{238}U$  et  ${}_{92}^{235}U$ , avec les abondances naturelles respectives 99,27 % et 0,73%. Seul l'isotope  ${}_{92}^{235}U$  (fissile) est utile pour la production d'énergie nucléaire.

#### 1. Préliminaire

1.1. La configuration électronique du fluor  ${}_9F$  :  $1s^2 2s^2 2p^5$ .

Dans le tableau périodique l'électronégativité augmente dans une ligne de gauche à droite et dans une colonne de bas en haut. L'électronégativité du fluor est la plus élevée.

1.2. Détermination des nombres d'oxydation  $n.o(U)$ , sachant que  $n.o(O) = -II$ .

- On a  $n.o(U, UO_2) + 2 - (-II) = 0$ , d'où  $n.o(U, UO_2) = +IV$  ;
- On a  $n.o(U, UO_3) + 3 - (-II) = 0$ , d'où  $n.o(U, UO_3) = +VI$  ;
- On a  $n.o(U, U_3O_8) + 8 - (-II) = 0$ , d'où " $n.o(U, U_3O_8) = +5,3$  non entier relatif" ; on aura à considérer un oxyde mixte  $U_x^{+4}U_y^{+6}O_8$ , avec  $x + y = 3$  et  $4x + 6y = 16$ , on trouve  $x = 1$  et  $y = 2$ .

1.3. Etude du cristal ionique dioxyde d'uranium (uranite)  $UO_{2,s}$

Dans le cristal  $UO_{2,s}$ , les ions uranium forment un réseau cubique faces centrées (CFC) et les ions  $O^{2-}$  occupent les sites tétraédriques. La masse volumique de  $UO_{2,s}$  vaut  $\rho = 10164 \text{ kg.m}^{-3}$ . On donne les masses molaires atomiques en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(O) = 16$  et  $M(U) = 238$ .

1.3.1. Représentation de la maille du cristal  $UO_2$  : figure ??

Les cations  $U^{4+}$  8 aux sommets, et 6 aux centre des faces :  $N_+ = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$  ;

Les anions  $O^{2-}$  8 aux sites tétraédriques  $N_- \cdot \frac{1}{4} = 8$ .

On vérifie qu'on a 8  $O^{2-}$  pour 4  $U^{4+}$ , et donc 4 motifs  $UO_2$  : la structure cristalline respecte la formule de l'uranite.

1.3.2. On a tangence cation-anion delon la demi-diagonale du petit cube d'arrete  $\frac{a}{2}$ , donc

$$R_{O^{2-}} + r_{U^{4+}} = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a$$

Pour déterminer  $a$  on utilise la masse volumique :  $\rho_{UO_2} = \frac{4 \cdot M_{UO_2}}{N_A \cdot a^3}$ , d'où  $a = \left(\frac{4 \cdot M_{UO_2}}{N_A \cdot \rho_{UO_2}}\right)^{\frac{1}{3}}$ .

Comme le rayon de l'ion oxyde vaut  $R_{O^{2-}} = 124 \text{ pm}$ , on déterminer le rayon du cation  $r_{U^{4+}} = 114 \text{ pm}$ .

## 2. Hydrométallurgie de l'uranium

La figure 3 donne le diagramme E(pH) simplifié de l'uranium pour une concentration d'uranium total dissous (aq)  $c$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et pour  $pH \leq 4$ . Les espèces prises en considération sont :  $U_s, U_{aq}^{3+}, U_{aq}^{4+}, U(OH)_{4,s}, UO_{2,aq}^{2+}$ , et  $UO_2(OH)_{2,s}$ . On utilise la convention que sur la frontière entre deux espèces dissoutes, les concentrations en élément uranium de ces deux espèces sont égales.

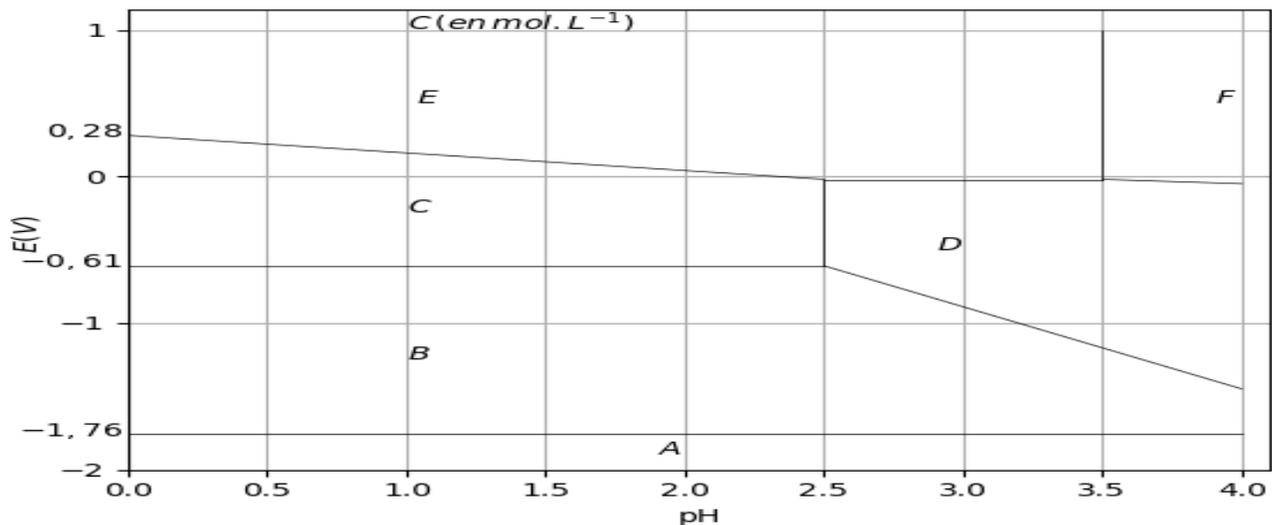


Figure 3: Diagramme E(pH) de l'uranium

2.1. Les différentes espèces de l'élément  $U$  et leur nombre d'oxydation sont indiquées dans le tableau ci-joint :

Espèce	$U$	$U_{aq}^{3+}$	$U_{aq}^{4+}$	$U(OH)_{4,s}$	$UO_{2,aq}^{2+}$	$UO_2(OH)_{2,s}$
Nombre d'oxydation	0	III	IV	IV	VI	IV
Lettre d'identification	A	B	C	D	E	F

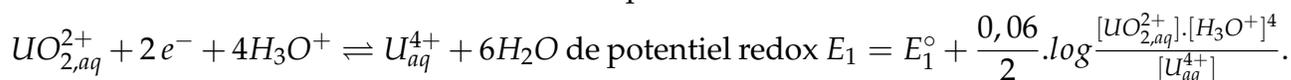
2.2. On considère la droite  $\Delta_1$  du couple  $U^{3+}/U$  de potentiel redox  $E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \cdot \log \frac{U^+}{1}$ , on a  $-1,88 = -1.82 + 0,02 \cdot \log c$ , d'où on tire la concentration de travail du diagramme  $c = 10^{-3} mol.L^{-1}$ .

2.3. À partir du graphe  $E(pH)$ , on a une frontière verticale  $pH_1 = 3,5$  correspondant à la solubilité  $K_{s1}$  du solide  $UO_2(OH)_{2,s}$ .

On a donc apparition du précipité et  $[UO_2^{2+}] \simeq c$ , à l'aide de l'équilibre  $UO_2(OH)_{2,s} \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2OH^- : K_{s1} = [UO_2^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = c \cdot \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$ .

D'où on détermine  $K_{s1} = 10^{-24}$ .

2.4. On considère la demi-réaction oxred du couple étudié :

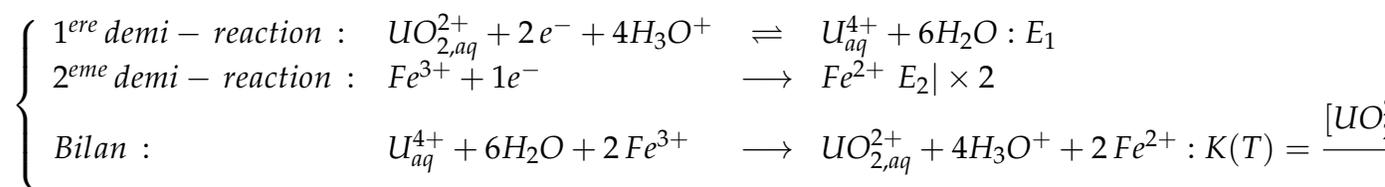


Pour  $pH = 0$ , et avec l'égalité des concentrations, on déduit du diagramme la valeur du potentiel  $E_1^\circ(UO_{2,aq}^{2+}/U_{aq}^{4+}) = 0,28V$ .

Le minerai d'uranium se trouve dans la nature sous forme d'oxyde  $UO_{2,s}$  ; la lixiviation du minerai par l'acide sulfurique en présence de fer III permet d'obtenir  $UO_2SO_4$ .

2.5. Une solution aqueuse maintenue à  $pH = 0$  constant, contient  $[U^{4+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$  et  $[Fe^{3+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$ . On donne à 298K le potentiels oxred  $E_2^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,68V$ .

A la vue des potentiels des deux couples, on considère l'équation-bilan d'oxydo-réduction :



A l'équilibre, les potentiels redox sont égaux :  $E_{1e} = E_{2e}$ , d'où on déduit la valeur de la constante d'équilibre  $K(T = 298K) = 10^{\frac{2(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}} = 2.10^{13,3} \gg 1$  : la réaction est totale

2.6. La vitesse de cette réaction est de la forme :  $v = k \cdot [Fe^{3+}]^1 \cdot [U^{4+}]^1$ .

Pour une réaction est élémentaire l'ordre est égale à la molécularité, donc cette réaction n'est pas élémentaire.

On pourrait appuyer cette réponse par des arguments physiques : d'une part les deux réactifs sont chargés positivement, ils se repoussent et donc on aurait une grande énergie d'activation  $E_a$ , on a aussi une très faible probabilité d'une rencontre "trimoléculaire" .

2.7. La relation d'Arrhenius reliant la constante de vitesse  $k$  à la température  $T$  est :  $k(T) = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}$ , où  $A$  est le facteur de fréquence et  $E_a$  représente l'énergie d'activation.

3. Pour un équilibres chimique, l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$ .

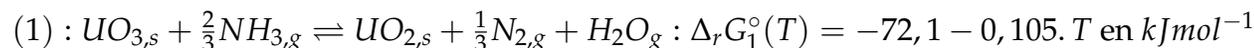
L'approximation d'Ellingham consiste à supposer  $\Delta_r H^\circ(T)$  et  $\Delta_r S^\circ(T)$  constantes en dehors de changements d'état physique, et donc l'allure de  $\Delta_r G^\circ(T)$  est une droite.

Cette approximation sera maintenue dans la suite.

4. Étape de l'obtention de l'oxyde  $UO_{2,s}$

L'attaque acide du minéral suivie de plusieurs opérations aboutit à l'oxyde solide  $UO_{3,s}$ .

Cet oxyde est réduit par l'ammoniac pour donner l'oxyde  $UO_{2,s}$ , selon l'équilibre :



4.1. On travaille à  $P = 1bar$  et à  $T_1 = 500K$ , dans ces conditions l'enthalpie libre standard est  $\Delta_r G_1^\circ(T_1) = -125 kJmol^{-1} < 0$  : donc la réaction est quantitative.

4.2. L'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ(298K) = -72,1 kJmol^{-1} < 0$ .

D'après la loi de Van't Hoff la constante de cet équilibre vérifie  $\frac{dLnK(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R.T^2} < 0$ ;

Donc pour favoriser la synthèse de  $UO_{2,s}$ , dans le sens direct, on doit diminuer la température  $T$ , à pression constante.

4.3. La variation du nombre de moles de gaz par la réaction  $\Delta_{r,g} = \frac{2}{3} > 0$ , d'après la loi de Le Chatelier, on doit diminuer la pression  $P$ , à température constante, pour favoriser la synthèse de  $UO_{2,s}$  (direct).

4.4. Étude de la possibilité de réduction de  $UO_3$  en uranium  $U$ .

Données thermodynamiques à 298K

Corps	$U_s$	$UO_{2,s}$	$UO_{3,s}$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	0	-1085	-1224
$S^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	50,2	77	96,1

- Détermination de l'enthalpie libre standard de l'équilibre



$\Delta_r G_d^\circ(T) = 807 - 0,0114.T$  en  $kJmol^{-1}$ .

- Il s'agit d'un équilibre entre phases solides, on a  $K_d(T_d) = 1$ , à la température de travail  $T_1 = 500K$ , cette réaction n'a pas lieu et donc on n'obtient pas le métal uranium  $U_s$  par cette réduction.

Remarque :  $K_d(T_d) = 1$ , donnerait une température  $T_d$  très élevée et irréaliste.

5. Étape de l'obtention du tétrafluorure d'uranium  $UF_{4,s}$ .

Un courant gazeux de fluorure d'hydrogène  $HF_g$  permet une fluoruration de  $UO_{2,s}$  à  $T_2 = 700K$ , la pression totale est maintenue à  $P = 1bar$  : (2) :  $UO_{2,s} + 4 HF_g \rightleftharpoons UF_{4,s} + 2 H_2O_g$  :  $\Delta_r G_2^\circ(T) = -235,2 + 0,2435.T$  en  $kJmol^{-1}$ .

5.1. La constante d'équilibre  $K_2(T_2) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^\circ(T_2)}{RT_2}\right) = 7,47.10^4 \gg 1$ .

Etat	$UO_{2,s} +$	$4HF$	$\rightleftharpoons$	$UF_{4,s} +$	$2H_2O$
Initial	$n_1$	$n_2$	$\rightleftharpoons$	0	0
Equilibre	$n_1 - n_2x$	$n_2.(1 - 4x)$	$\rightleftharpoons$	$n_2x$	$2.n_2x$

Le nombre de moles total de gaz est  $n_{t,g} = n_2(1 - 2x)$  ; on détermine les pressions partielles (et les activités, ensuite)  $p_i = \frac{n_i}{n_{t,g}}.P$ .

L'expression de la constante d'équilibre :  $K_2 = \frac{(p_{H_2O} \cdot P^\circ)^2}{p_{HF}}$  ; on obtient alors  $\left(\frac{2x(1-2x)}{(1-4x)^2}\right)^2 = (\pm\alpha)^2$ , avec  $\alpha = \sqrt{K_2}$ .

La réaction est presque totale on peut faire l'approximation :  $1 - 4x \simeq 0, x \simeq \frac{1}{4}$ .

D'où  $x = \frac{1 \pm \alpha}{4}$ .

À l'équilibre, on a les pressions partielles  $p_{H_2O} = 0,398bar$  et  $p_{HF} = 0,062bar$ .

## 6. Étape d'obtention de l'hexafluorure d'uranium $UF_{6,g}$ et d'enrichissement

6.1. On considère l'équilibre : (3) :  $UF_{4,s} + F_{2,g} \rightleftharpoons UF_{6,g}$

L'affinité chimique standard de cet équilibre est  $A^\circ(T) = 276 + 0.1268.T$  en  $kJmol^{-1}$  ; on montre qu'à  $T_3 = 523K$  l'affinité  $A^\circ(523K) \Rightarrow 0$  et donc la synthèse est quantitative.

Le fluor possède un seul isotope  $^{19}F$ . Pour produire l'électricité nucléaire, le mélange des deux isotopes doit être enrichi et comporter 3% en l'isotope fissile  $^{235}U$ . On admet que la centrifugation du gaz  $UF_{6,g}$ , permet de séparer les molécules selon leur masse molaire ; et à partir de  $UF_{6,g}$  enrichi, on obtient le combustible  $UO_{2,s}$  enrichi.

6.2. Comme le fluor possède un seul isotope et l'uranium deux isotopes on s'attend à avoir les hexafluorures :  $^{235}UF_{6,g}$  et  $^{238}UF_{6,g}$ , et ainsi on observera deux masses molaires. On admet que la centrifugation permettra de les séparer (en partie).

Le traitement du gaz  $^{235}UF_{6,g}$  de faible masse molaire, conduira au combustible fissile à base de l'uranium  $^{235}U$ .

## 6.3. Etude des changements d'états physique de l'hexafluorure d'uranium

On s'intéresse aux changements d'état solide-gaz et liquide-gaz pour  $UF_6$  et on donne la relation entre la pression de vapeur saturante (en bars) et la température (en K) :

$$UF_{6,s} \rightleftharpoons UF_{6,g} : \log_{10} P_{s,sg} = 7,7672 - \frac{2559,5}{T}$$

$$UF_{6,l} \rightleftharpoons UF_{6,g} : \log_{10} P_{s,lg} = 4,6588 - \frac{1511,3}{T}$$

6.3.1. Le point triple  $\tau$  correspond à la coexistence des trois phases solide-liquide-gaz (le système a une variance  $v=0$ ).

Ce point est donné par l'intersection des courbes  $\log_{10} P_{s,sub(sg)}(T)$  et  $\log_{10} P_{s,vap(lg)}$ , d'après le calcul on obtient  $T_\tau = 337K$  ( $64^\circ$ ) et  $P_\tau = bar$ .

6.3.2. On se place à  $P_0 = 1bar = cte > P_\tau$  ; dans le graphe  $P(T)$  cette droite horizontale coupe la courbe de sublimation à la température  $T_0 329K$  ( $56^\circ$ ) le gaz  $UF_{6,g}$  y est, alors, en équilibre avec le solide.

## 7. Les étapes précédentes sont suivies par la réaction-bilan : $UF_6 + 2 H_2O + H_{2,g} \rightarrow UO_{2,s} + 6 HF_g$ .

Pour produire l'énergie nucléaire il n'est pas nécessaire d'obtenir le métal enrichi en  $^{235}U$ , l'oxyde  $^{235}UO_2$  peut convenir car la fission a lieu dans le noyau de  $^{235}U$ .

La fission nucléaire s'accompagne par l'émission d'éléments radioactifs très dangereux. En particulier l'iode  $^{131}I$  se fixe sur la glande thyroïde ; et pour éviter cette contamination, on sature celle-ci avec de l'iode non radioactif, avant exposition, par ingestion de comprimés d'iodure de potassium  $K^{127}I$ .

8. On se propose de déterminer la masse  $m$  de  $K^{127}I$  contenue dans un comprimé à l'aide d'un dosage par une solution étalonnée de nitrate d'argent. On réalise une solution (S) par dissolution de dix comprimés d'iodure de potassium dans un volume  $V_0 = 1000\text{mL}$  d'eau. On dose les ions iodure contenus dans  $V_1 = 100\text{mL}$  d'une prise d'essai de (S) à l'aide d'une solution de nitrate d'argent de concentration  $c_{\text{Ag}^+} = 0,130\text{mol.L}^{-1}$  placée dans une burette. On effectue un suivi de la conductivité  $\sigma$  de la solution contenue dans le bécher et on obtient la courbe de la figure 4.

**Données :**

L'iodure d'argent  $\text{AgI}$  est un solide ionique jaune de produit de solubilité  $pK_s = 16,1$ .

La masse molaire de l'iodure de potassium  $\text{KI}$  :  $M = 166,00\text{g.mol}^{-1}$ .

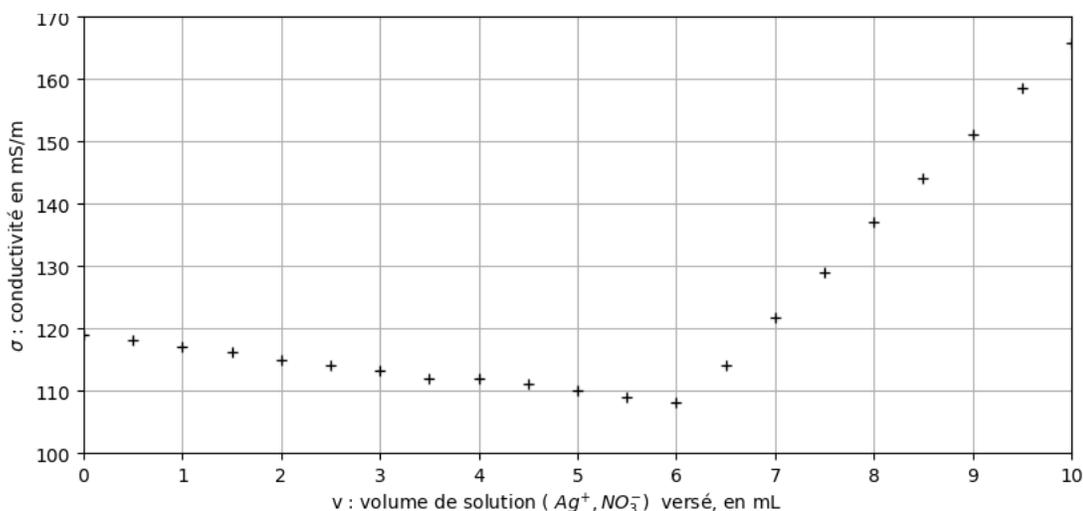


Figure 4: Suivi de la conductivité lors du dosage de  $(K^+, I^-)$  par  $(Ag^+, NO_3^-)$

- 8.1. Pour commenter la courbe  $\sigma(v)$ , on considère le volume particulier  $v_e = 6\text{mL}$  et on raisonne sur  $v$  le volume de la solution  $\text{Ag}^+$  versé. On distingue trois cas :
1. Pour  $v < v_e$  et dès la première goutte versée, il y'a apparition du précipité  $\text{AgI}_s$ . On a la réaction :  $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \longrightarrow \text{AgI}_s$ .  
Dans le milieu réactionnel, on remplace les ions  $\text{I}^-$  par les ions  $\text{NO}_3^-$ , de conductivité plus faible et la conductance du milieu diminue (en plus de la dilution).
  2. Pour  $v = v_e$  : on aura apporté autant d'ions  $\text{Ag}^+$  que d'ions  $\text{I}^-$  présents ; on est à l'équivalence :  $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{I}^-}$ .
  3. Pour  $v > v_e$  : l'ajout de la solution  $\text{Ag}^+$  fait augmenter la conductance car les ions apportés s'accumulent dans la solution.
- 8.2. A l'équivalence  $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{I}^-} = c.v_e$ . Or le volume  $100\text{mL}$  contient la quantité  $n_{\text{KI}}$  contenue dans un comprimé et donc la masse d'iodure de potassium qu'il contient est  $m = c.v_e.M_{\text{KI}}$ , soit  $m = 0,13\text{g}$ .

Remarque : la concentration de la solution iodure à doser est  $c' = 7,8.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ .

Déterminons le volume total  $V_{\text{tot}} = V_1 + v$  ; à l'apparition du précipité on a  $[\text{Ag}^+].[\text{I}^-] = K_s$

Soit  $K_s = \frac{7,8.10^{-4}.0,13.v}{(0,1 + v)^2}$ , d'où  $v \simeq 7,8.10^{-15}\text{L} \simeq 0$ , le précipité apparait à la première micro-goutte !