

DM 18

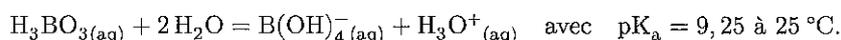
Physique chimie

Problème 1 - Extrait de Centrale PSI 2024 - SA1 - SA2 - Python

IV Contrôle de la concentration en bore dans le circuit primaire

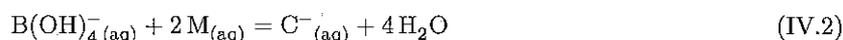
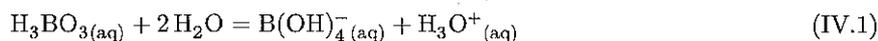
Chaque réacteur nucléaire est équipé d'un circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt. Ce circuit contient un mélange d'eau et de bore. Le bore, présent dans l'eau du circuit primaire sous forme d'acide borique dissous, permet de modérer, par sa capacité à absorber les neutrons, la réaction en chaîne.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

L'acide borique H_3BO_3 est un monoacide faible :



IV.A - Titration pH-métrique

En présence de D-mannitol (noté M), l'ion $\text{B}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$ donne un ion noté C^- . La dissociation de H_3BO_3 avec le D-mannitol s'écrit :



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

Q 27. Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de formation de $\text{C}_{(\text{aq})}^-$, avec un coefficient stœchiométrique 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 $K_{a,\text{app}} = \frac{a_{\text{C}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_3\text{BO}_3}}$ où interviennent les activités des espèces dissoutes.

Q 28. Exprimer $\text{p}K_{a,\text{app}}$ en fonction de $\text{p}K = -\log K$, $[\text{M}_{(\text{aq})}]$ 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 des valeurs différentes de x , l'une d'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 8.

Q 29. Déterminer C_0 ainsi que les valeurs de x notées respectivement x_a , x_b et x_c ayant conduit à chacune des courbes (a), (b) et (c).

IV.B – 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 notée C_A . On ajoute un barreau aimanté.

Dans la burette, on dispose d'une solution titrante d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_B = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On appelle V_B le volume de cette solution titrante 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 30. Déterminer la loi de conductivité σ en fonction notamment du volume V_B de solution titrante versé avant et après l'équivalence.

Q 31. 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.

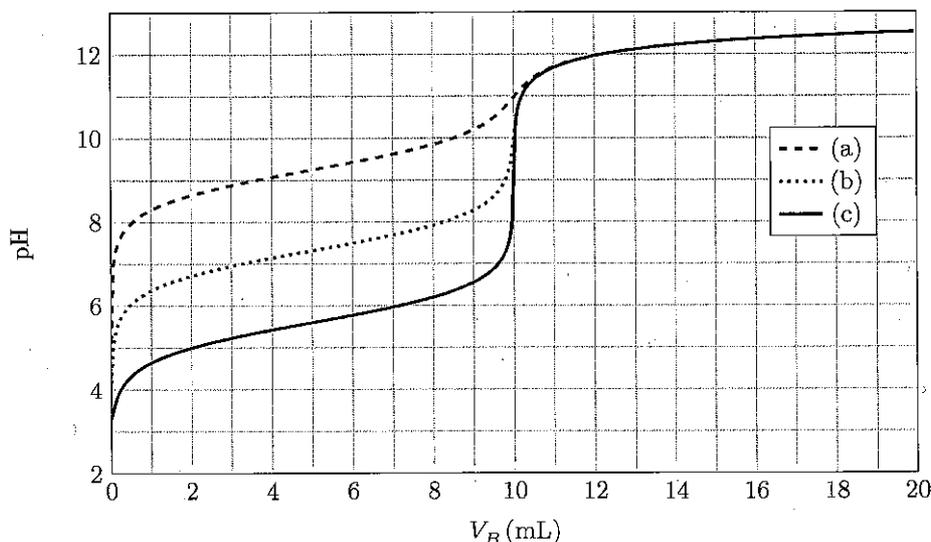


Figure 8 Courbe de titrage pH-métrique de l'acide borique, avec ou sans D-mannitol, par l'hydroxyde de sodium.

V 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 la construction 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 $\text{NiO}_{(s)}$.

V.A – Préliminaire

Q 32. Représenter un diagramme de prédominance ou d'existence en fonction du pH relatif aux espèces $\text{NiO}_{(s)}$, $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ à une température de 300 °C. On prendra une concentration de frontière $C'_{fr} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q 33. 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.

V.B - Modèle de Palmer

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

Q 34. Représenter un diagramme de prédominance en fonction du pH relatif cette fois-ci aux espèces $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}$ à la température de 300 °C.

Q 35. Retrouver par le calcul les équations de droite du diagramme simplifié de la figure 9 représentant $\log(s)$ en fonction du pH pour un pH compris entre 3 et 11.

Q 36. Compléter le programme Python du document réponse 2 permettant d'obtenir le tracé du diagramme de distribution donnant en pourcentages $\frac{[\text{Ni}^{2+}_{(aq)}]}{[\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}] + [\text{Ni}^{2+}_{(aq)}]}$ et $\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}]}{[\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}] + [\text{Ni}^{2+}_{(aq)}]}$ 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 10 réalisé dans les mêmes conditions d'étude.

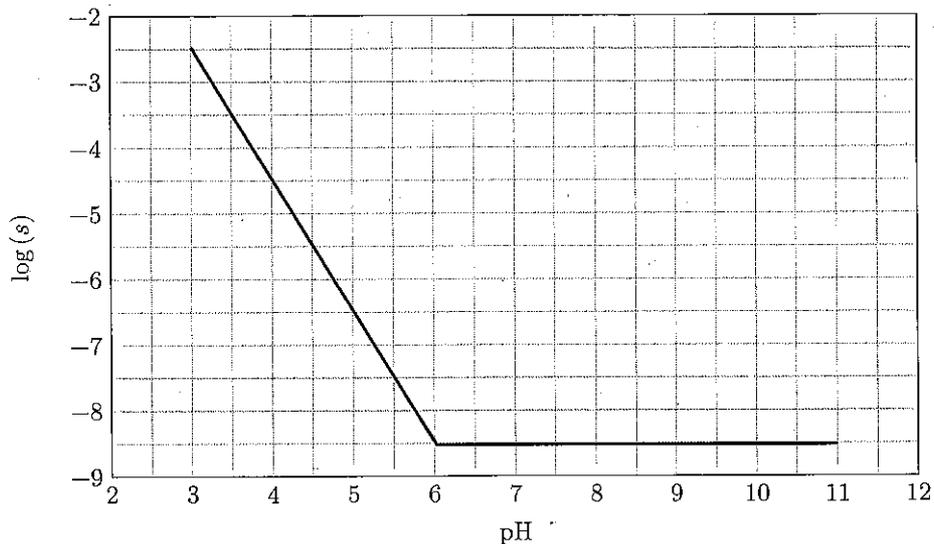


Figure 9 Diagramme de solubilité de l'espèce $\text{NiO}_{(s)}$ en fonction du pH à 300 °C.

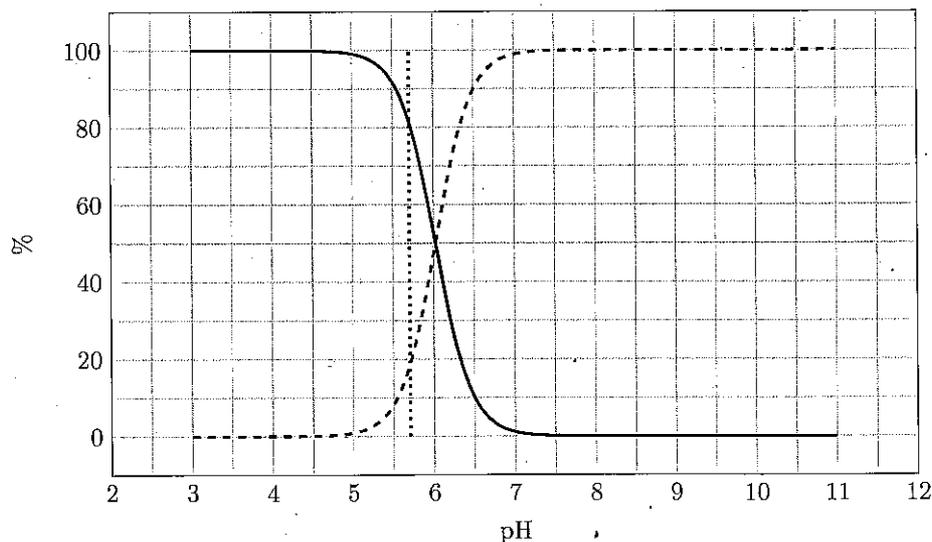


Figure 10 Diagramme de distribution à 300 °C.

V.C – 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 $\text{Ni}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^-$ 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 : $\text{NiO}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$.
Pour $T = 300\text{ °C}$, on a $K_{s3} = 1,699 \times 10^{-18}$.

Q 37. Représenter un diagramme de prédominance en fonction du pH relatif aux espèces $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^-$ 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 11 pour deux températures différentes.

Q 38. 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 primaire peut descendre jusqu'à 31 bar et la température jusqu'à 90 °C.

Q 39. 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.

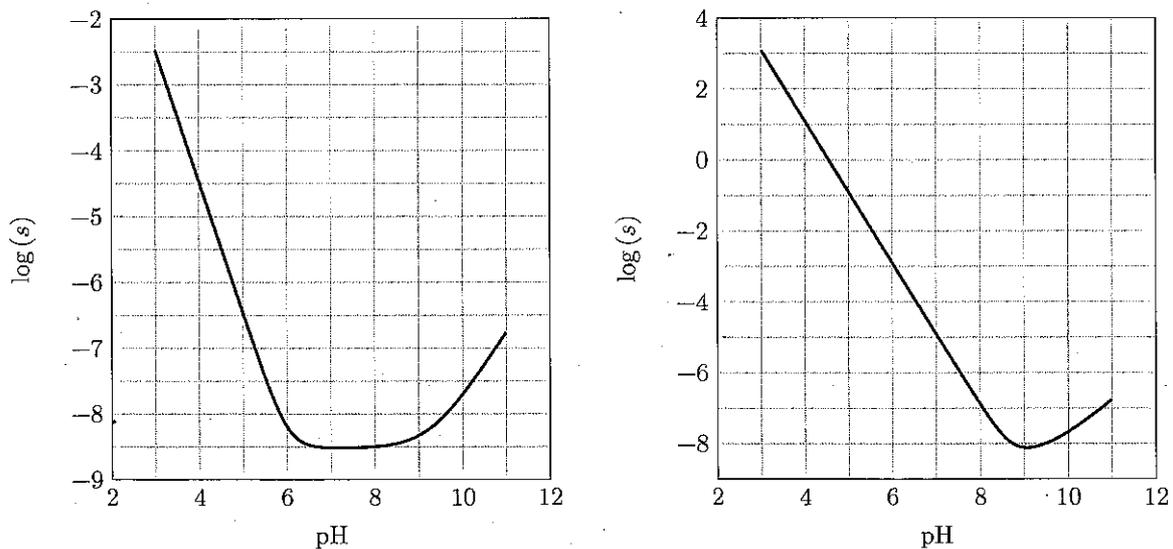


Figure 11. Diagramme de solubilité de l'espèce $\text{NiO}(s)$ en fonction du pH pour deux températures : 300 °C et 90 °C.

Problème 2 - Extrait de CCINP MP 2024 - CTM4 - SA3

V.2 - Les filtres solaires inorganiques

Des pigments à structure nano-particulaire, tels que le dioxyde de titane TiO_2 ou l'oxyde de zinc ZnO , sont utilisés comme filtres inorganiques anti UV dans les crèmes solaires. Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallographiques : l'anatase, la brookite et le rutile, de masses volumiques respectives $3880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $4120 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $4260 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

On fait l'analyse cristallographique d'un échantillon de dioxyde de titane entrant dans la composition d'une crème solaire. Une expérience de diffraction de rayons X a permis de déterminer que la structure cristalline correspond à la maille parallélépipédique représentée en **figure 10**, avec pour paramètres de maille $a=459 \text{ pm}$ et $b=296 \text{ pm}$ (on rappelle que $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

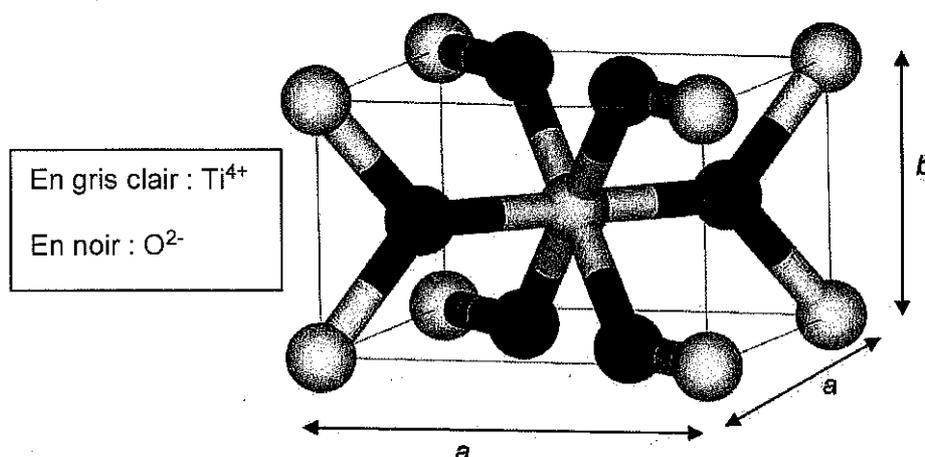


Figure 10 - Maille parallélépipédique d'une forme cristallographique de TiO_2

- Q36.** Combien de motifs TiO_2 la maille représentée contient-elle ?
- Q37.** Identifier la forme cristallographique de cet échantillon parmi les trois formes proposées. On rappelle la valeur du nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Q38.** La **figure 11** donne les courbes d'absorbance de TiO_2 et de ZnO en fonction de la longueur d'onde pour des tailles de particules de l'ordre de 100 nm . Expliquer les formulations combinées en TiO_2 et en ZnO des crèmes solaires.

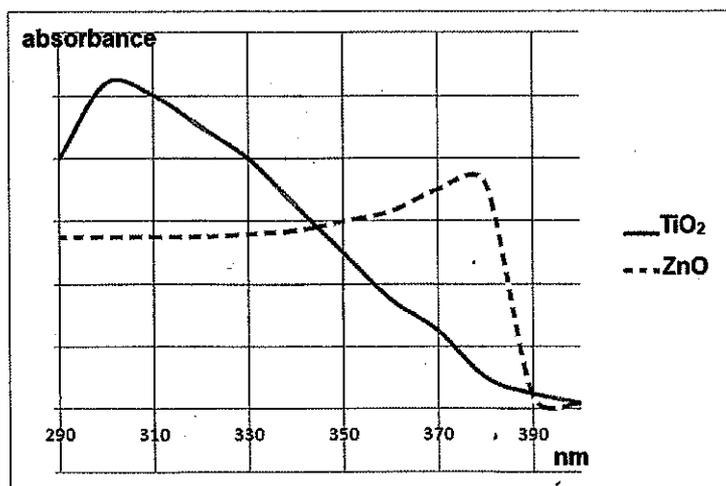


Figure 11 - Absorbance de TiO_2 et de ZnO en fonction de la longueur d'onde

V.3 - Des anti-oxydants dans les crèmes solaires

Données :

Couple d'oxydoréduction	$C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$	I_2 / I^-	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$
Potentiel standard E° (en V)	0,13	0,54	0,08

Un anti-oxydant est une substance réductrice qui défend les cellules contre les molécules instables nommées radicaux libres générées par l'action des rayonnements UV.

La vitamine E (ou α -tocophérol, de formule brute $C_{29}H_{50}O_2$) et la vitamine C (ou acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$) sont de puissants antioxydants : en neutralisant les radicaux libres, ces molécules contribuent à protéger la peau d'un vieillissement prématuré et à lutter efficacement contre l'apparition de mélanomes.

On propose d'étudier le titrage iodométrique de l'acide ascorbique contenu dans une poudre (p) intervenant comme matière première dans la fabrication d'une crème solaire.

Pour ce faire, on prépare les trois solutions ci-dessous :

- une solution (a) obtenue par dissolution de 500 mg de (p) dans 100 mL d'eau ;
- une solution (i) obtenue par dissolution de 1,250 g de cristaux de diiode dans 100 mL d'eau ;
- une solution (t) obtenue par dissolution de 1,500 g de cristaux de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ dans 100 mL d'eau.

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume $V_a = 20,0$ mL de solution (a). On note n_a la quantité d'acide ascorbique inconnue contenue dans ce prélèvement. On verse ensuite un volume $V_i = 30,0$ mL de solution (i).

L'erlenmeyer est bouché, le mélange est agité puis laissé au repos pendant 15 min.

On dose ensuite le diiode en excès par la solution (t). Le volume obtenu à l'équivalence est égal à $V_t = 19,4$ mL.

Q39. Calculer les concentrations en quantité de matière C_i et C_t des solutions (i) et (t) en diiode et en ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Q40. Écrire l'équation bilan de la réaction (supposée totale) se produisant dans l'erlenmeyer avant l'étape de dosage, puis écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

Q41. Exprimer n_a en fonction de C_i , V_i , C_t et de V_t .

Q42. Déterminer le degré de pureté de (p) défini par la fraction massique de (p) en acide ascorbique.

Problème 3 - Extrait de Mines Ponts MP PSI 2024 - CT14 - SA3 - SA4

Industrie de l'extraction de l'uranium

Les données utiles à la résolution du problème et les approximations de calcul sont fournies à la fin de l'énoncé (page 6).

Ce sujet propose d'aborder certaines des étapes permettant d'obtenir le combustible nucléaire à base d'uranium. Les cinq parties du sujet sont totalement indépendantes.

L'uranium est un élément chimique découvert en 1789 à partir de roches provenant d'un gisement en République Tchèque. Nommé en l'honneur de la planète Uranus, il fut isolé pour la première fois en 1841 par le chimiste Eugène-Melchior Péligot.¹ L'uranium naturel est composé de trois principaux isotopes : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U . Avec l'essor du nucléaire dans la production d'électricité, l'industrie de l'extraction de l'uranium et du traitement du minerai d'uranium a connu un développement exceptionnel. Cette activité, qui était pratiquement inexistante jusqu'au début des années 1940 (l'uranium n'était alors qu'un sous-produit des industries du vanadium et du radium), est devenue une grande industrie hydrométallurgique : aucune branche du traitement des minerais n'a connu un développement aussi rapide jusqu'à nos jours.

Nous allons aborder une partie des différentes étapes de l'industrie de l'uranium permettant d'obtenir du combustible nucléaire, utilisé dans les centrales, à partir du minerai d'uranium (Figure 1).

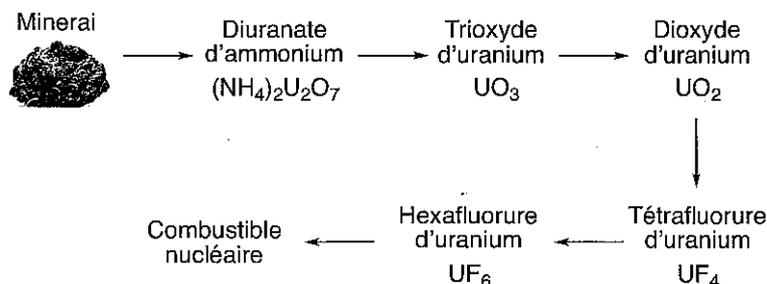


Figure 1. Production du combustible nucléaire d'uranium.

Étude du dioxyde d'uranium

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique $Z = 92$, appartenant au groupe des actinides de la classification périodique.

Q1- A l'aide des abondances des isotopes de l'uranium (Annexe 2, page 6) évaluer la masse molaire de l'uranium naturel.

¹ F. Hatert, F. Dal Bo, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 2018, 87, 8–20.

Principal minéral d'uranium, le dioxyde d'uranium ou uraninite (UO_2), de couleur noire, est un minéral cubique. C'est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} et O^{2-} . L'uraninite cristallise de la manière suivante : les ions U^{4+} dans un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques.

Q2- Représenter la maille cristalline correspondante.

Q3- Déterminer numériquement le paramètre de maille a .

Q4- Indiquer le nombre de chacun des ions par maille, déterminer la coordinence entre ions de charge opposée pour les ions U^{4+} d'une part et O^{2-} d'autre part. Calculer la compacité.

Q5- Exprimer de manière littérale puis numérique la masse volumique de l'uraninite.

Obtention du trioxyde d'uranium

Le minéral uranifère est dissous dans de l'acide nitrique, et une oxydation en ion U(VI) est réalisée, permettant l'obtention des ions uranyle UO_2^{2+} . Il est intéressant à ce stade de titrer les ions uranyle obtenus afin de contrôler la quantité d'uranium extraite du minéral (Document 1).

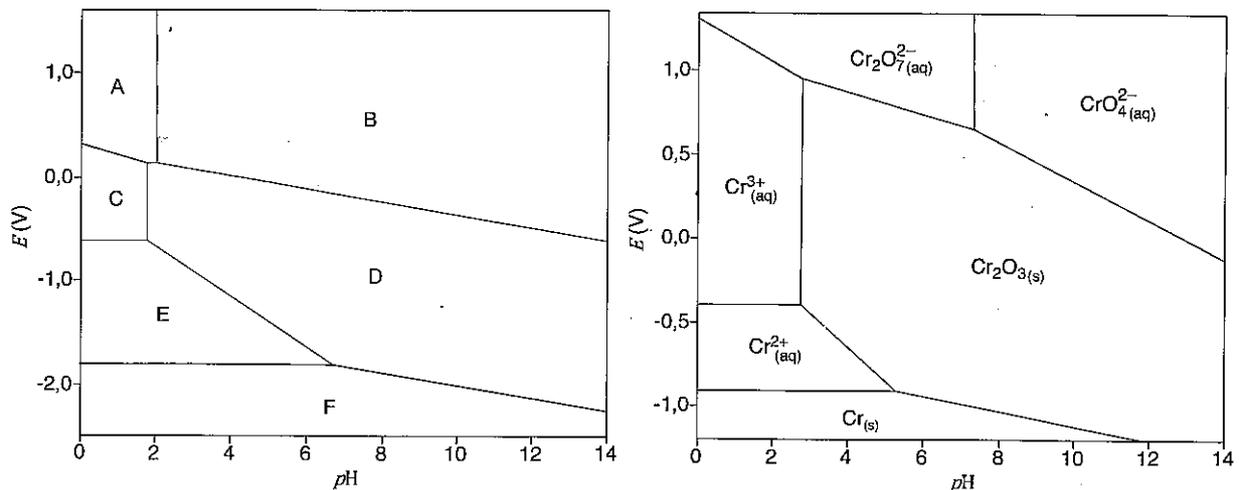
Document 1. Titrage des ions uranyles UO_2^{2+} .

Étape 1. À une solution contenant de 1 à 25 mg de sel d'uranyle dans 20 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sont ajoutées quelques gouttes d'une solution de phénosafranine à 0,025 % (indicateur d'oxydoréduction dont la forme réduite est incolore et la forme oxydée rouge). Une solution de Cr(II) (préparée juste avant l'emploi par réduction d'une solution de chlorure de chrome(III) à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par de l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est ajoutée goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur du rouge à l'incolore, puis un léger excès est ajouté.

Étape 2. Pendant quelques instants, de l'air est mis à barboter jusqu'au nouveau virage au rouge de l'indicateur.

Étape 3. Enfin un dosage par une solution de permanganate de potassium est réalisé.

Afin de pouvoir étudier le principe de ce dosage, il est tout d'abord nécessaire d'analyser les diagrammes E -pH de l'uranium et du chrome (Figure 2).



Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en se limitant aux espèces suivantes pour l'uranium : $\text{U}_{(s)}$, $\text{U}_{(aq)}^{3+}$, $\text{U}_{(aq)}^{4+}$, $\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}$, $\text{U}(\text{OH})_3_{(s)}$, $\text{U}(\text{OH})_4_{(s)}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2_{(s)}$.

Figure 2. Diagrammes E - pH de l'uranium (gauche) et du chrome (droite).

Q6- Pour le diagramme E - pH de l'uranium, attribuer les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à F, Figure 2) parmi les différentes espèces considérées. Justifier.

Q7- À l'aide de la formule de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.

Q8- Déterminer les pH des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.

Q9- À la lecture des deux diagrammes E - pH (Figure 2), quelles sont les espèces chimiques obtenues à partir des ions uranyle et des ions chrome(II) lors de l'étape 1 du protocole de dosage ? (Document 1 ; aucune équation de réaction n'est demandée en guise de justification)

Il faut ensuite éliminer les ions chrome(II) versés en excès, ce qui est fait lors de l'étape 2 grâce au dioxygène de l'air (Document 1).

Q10- Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (aucune équation de réaction n'est demandée) ?

Q11- Écrire la réaction de titrage qui a lieu lors de l'étape 3 (Document 1), en considérant que les ions chrome ne sont pas impliqués.

Q12- Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° de cette réaction à 25°C .

Une fois le dosage réalisé, des étapes de purification peuvent avoir lieu : une extraction avec un solvant ou une résine échangeuse d'ions, concentration puis précipitation du diuranate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ par addition d'ammoniac NH_3 . La calcination du diuranate d'ammonium produit le trioxyde d'uranium.

Q13- Proposer une équation de réaction modélisant la calcination du diuranate d'ammonium, sachant que de l'ammoniac est également formé.

Annexe du problème 1 - Centrale PSI 2024

Formulaire et données

Opérateur gradient en coordonnées cylindriques :

$$\vec{\text{grad}} f(r, \theta, z) = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{u}_z.$$

Variation d'entropie d'une phase condensée incompressible de capacité thermique C entre un état 1 et un état 2 :

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Coordonnées du point critique de l'eau : $T_C = 374 \text{ °C}$, $p_C = 221 \text{ bar}$.

Formule trigonométrique : $\sin a \sin b = \frac{1}{2} [-\cos(a+b) + \cos(a-b)]$.

Moment du couple subi par un dipôle magnétique en champ magnétique uniforme : $\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}$.

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 de conductivités molaires ioniques à 25 °C :

Ion	H_3O^+	Na^+	OH^-	$\text{B}(\text{OH})_4^-$
λ_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 :

$\text{NiO}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_4 = 6,093 - \frac{5513,46}{T}$
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)} + 2\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	$\text{pK}_5 = -6,09 + \frac{7282,7}{T} + 0,009476 T$

Autres données numériques :

Grandeur	Notation	Valeur	Unité
Masse molaire de l'acide borique	M_{HBO_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	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

luatex 1.14 20210305 MKIV

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()

```

Annexe du problème 3 - Extrait de Mines Ponts MP PSI 2024

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calculs.

Constante d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

On considèrera : $\frac{4}{\sqrt{3}} \approx 2,3$; $\ln x \approx 2,3$ et $\frac{RT}{F} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$ à 298 K ; $\pi \approx 3$;
 $110^3 \approx 1,3.10^6$; $120^3 \approx 1,7.10^6$; $530^3 \approx 150.10^6$.

Annexe 2. Principaux isotopes de l'uranium et abondances naturelles et masse molaires.

$^{238}_{92}\text{U}$ (99,27%), $^{235}_{92}\text{U}$ (0,72%), et $^{234}_{92}\text{U}$ (0,005%).

Masse molaire de l'oxygène $^{16}_8\text{O}$: $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Annexe 3. Rayons ioniques.

U^{4+} : $r_+ = 110 \text{ pm}$; O^{2-} : $r_- = 120 \text{ pm}$

Annexe 4. Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C.

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $E^\circ = 1,5 \text{ V}$;

U^{3+}/U : $E^\circ = -1,8 \text{ V}$;

$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$: $E^\circ = -0,6 \text{ V}$;

$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$: $E^\circ = 0,3 \text{ V}$.

Annexe 5. Produits de solubilité à 25°C.

$\text{U}(\text{OH})_3$: $pK_S = 19$;

$\text{U}(\text{OH})_4$: $pK_S = 49$;

$\text{UO}_2(\text{OH})_2$: $pK_S = 24$.

Annexe 6. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

Espèce	$\text{N}_2(\text{g})$	NH_3 (g)	$\text{HF}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	UO_2 (s)	UO_3 (s)	UF_4 (s)
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	-47	-270	-240	-	-	-
S_m° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	190	190	170	190	80	100	150