

Devoir sur Table A13 – 22 Juin 2019

Enseignant (L.Gry)

Exercice 1 : Fabrication des pastilles de combustible nucléaire (7 pts)

Pour alimenter certains réacteurs nucléaires français on utilise un combustible nucléaire formé de pastilles contenant de l'oxyde d'uranium de formule UO_2 . L'Uranium se trouve à l'état naturel dans du minerai (principalement la pechblende) sous forme d'oxydes et se présente sous forme de deux isotopes, l'uranium 235 et l'uranium 238. Dans les pastilles de combustible, la proportion en masse de l'uranium 235 doit être comprise entre 3 et 5 % de l'uranium total car le premier est le seul à être fissile. Il faut donc procéder à une phase d'enrichissement. Les étapes de fabrication des pastilles en partant du minerai peuvent se résumer ainsi :

Etape 1 : Production à partir de la pechblende d'une poudre vert-noire d'octaoxyde de triuranium de formule brute U_3O_8

Etape 2 : Transformation chimique de U_3O_8 en trioxyde d'uranium UO_3

Etape 3 : Transformation chimique de UO_3 en dioxyde d'uranium UO_2

Etape 4 : Transformation chimique de UO_2 en hexafluorure d'uranium UF_6

Etape 5 : Enrichissement de UF_6 en uranium 235 par ultracentrifugation

Etape 6 : Transformation chimique de UF_6 enrichi en dioxyde d'uranium UO_2

Etape 7 : Fabrication des pastilles à partir de UO_2 en poudre par frittage.

Résumé en images :



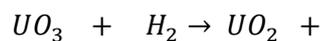
- 1) Justifier que dans l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , les trois atomes d'uranium ne peuvent pas se présenter dans le même état d'oxydation puis proposer, en remplissant le tableau qui suit, des valeurs de nombre d'oxydation (comprises entre I et VI) pour ces trois atomes qui soient cohérentes (1,5 pt)

Justification :

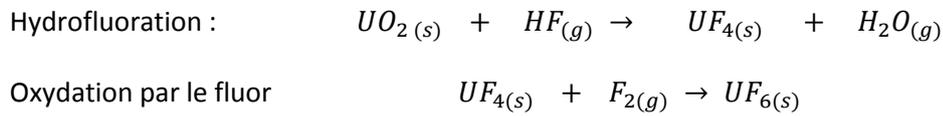
Uranium	1 ^{er} atome	2 ^{ème} atome	3 ^{ème} atome
Nombre d'oxydation			

- 2) La transformation de l'étape 2 passe par une série de transformations, dissolution dans l'acide nitrique, précipitation, calcination. Justifier que dans cette transformation il y a oxydation de l'uranium (1 pt).

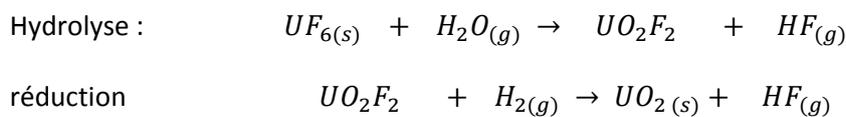
- 3) La transformation de l'étape 3 est qualifiée de réduction par l'hydrogène gazeux. Compléter par le produit manquant et équilibrer l'équation chimique puis déterminer quels sont les éléments réduits et quels sont les éléments oxydés et justifier le qualificatif de réduction pour cette transformation (1,5 pt)



- 4) La transformation de l'étape 4 se décompose en deux : une hydrofluoration suivie d'une oxydation par le fluor, dont les équations sont données ci-dessous. Equilibrer si besoin ces équations et dire en justifiant pour chacune s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction en précisant les éléments oxydés et ceux qui sont réduits (1,5 pts)



- 5) La transformation de l'étape 6 se décompose en deux : une hydrolyse suivie d'une réduction par l'hydrogène gazeux. Equilibrer les équations et dire en justifiant si l'hydrolyse est une réaction d'oxydoréduction (1,5 pt)



Exercice 2 : Pile argent - zinc (8 pts)

On veut réaliser une pile mettant en œuvre les couples (Ag^+, Ag) et (Zn^{2+}, Zn) . On donne les potentiels standards à 25° C :

$$E^0(Ag^+, Ag) = 0,80 V \quad , E^0(Zn^{2+}, Zn) = -0,76 V$$

- 1) Ecrire les demi -équations d'échange électronique pour les deux couples (1 pt)
- 2) Faire un schéma de la pile (on fera apparaître tous les éléments, le nom des électrodes, les pôles plus et moins, le sens du courant, le sens de migration des ions concernés...) (1,5 pt)
- 3) Expliquer le rôle du pont salin (0,5 pt)
- 4) Ecrire l'équation bilan (1 pt)

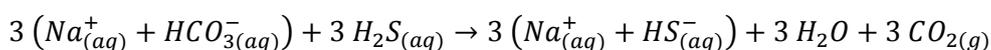
- 5) Etablir les potentiels de Nernst pour chaque demi pile puis en déduire la force électromotrice de cette pile en supposant que les concentrations en ions Ag^+ et Zn^{2+} sont égales à 0,1 mol/L et en déduire la force électromotrice (1 pt)
- 6) Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction et en donner une valeur numérique puis conclure sur la nature de la réaction (1,5 pt)
- 7) Déterminer la capacité de cette pile en mAh en supposant que le volume de solution dans chaque demi-pile est de 100 mL (1,5 pt).

Exercice 3 : Désoxydation d'objets en argent (5 pts)

Pour redonner tout leur éclat à des bijoux ou des couverts en argent, les grands-mères (ou les grands pères) avaient une recette miracle : Plonger les couverts dans une casserole remplie d'eau salée y ajouter du bicarbonate de soude et un objet en aluminium (une feuille par exemple). Faire chauffer le tout et l'argent finit par retrouver tout son éclat. Tentons de trouver des raisons scientifiques à ce phénomène.

Tout d'abord, ce qui ternit les objets en argent est une couche d'oxydes qui se forme en surface. Il y a deux types d'oxydes concernés : Ag_2S et Ag_2O . Une analyse chimique montre que c'est le premier oxyde, le sulfure d'argent qui est l'oxyde dominant. Il se forme plus rapidement en atmosphère polluée et est de couleur noire.

- 1) Le nombre d'oxydation de l'argent étant +I expliquer la composition atomique des deux oxydes précédents (1 pt)
- 2) La réaction qui se produit dans la casserole fait apparaître une couche « sale » sur l'aluminium qui est en fait un dépôt d'hydroxyde d'aluminium. Etablir les demi-équations des couples redox ($Ag_2S_{(s)}, Ag_{(s)}$) et ($Al(OH)_{3(s)}, Al_{(s)}$). Pour la première demi-équation, on fera apparaître en produit un sulfure d'hydrogène H_2S (1 pt)
- 3) En s'aidant de la table, établir la réaction qui a lieu en supposant que l'argent est principalement oxydé sous la forme $Ag_2S_{(s)}$ (1 pt)
- 4) En faisant un schéma de la casserole et de son contenu, montrer que le phénomène observé traduit une pile mise en court-circuit. Préciser l'anode, la cathode, le sens du courant et le sens de parcours des électrons (1 pt)
- 5) Le sulfure d'hydrogène H_2S est un composé toxique, très peu soluble dans l'eau et donc se présentant principalement à l'état gazeux avec pour caractéristique une forte odeur d'œuf pourri. Le bicarbonate de soude réagit avec le sulfure d'hydrogène encore en solution selon la réaction :



Expliquer le rôle joué par le bicarbonate de soude. La réaction ci-dessus est elle une réaction d'oxydoréduction. Justifier (1 pt).

Correction

Exercice 1

- 1) Justifier que dans l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , les trois atomes d'uranium ne peuvent pas se présenter dans le même état d'oxydation puis proposer, en remplissant le tableau qui suit, des valeurs de nombre d'oxydation (comprises entre I et VI) pour ces trois atomes qui soient cohérentes (1,5 pt)

Justification : supposons les 3 atomes d'uranium ayant un même nombre d'oxydation x alors :

$$3x + 8 \text{no}(O) = 0$$

$$x = -\frac{8}{3} \times \text{no}(O) = -\frac{8}{3} \times (-2) = \frac{16}{3}$$

C'est absurde car x doit être un entier

Uranium	1 ^{er} atome	2 ^{ème} atome	3 ^{ème} atome
Nombre d'oxydation	VI	VI	IV

- 2) La transformation de l'étape 2 passe par une série de transformations, dissolution dans l'acide nitrique, précipitation, calcination. Justifier que dans cette transformation il y a oxydation de l'uranium (1 pt).

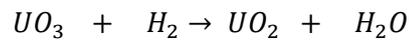
Dans UO_3 le nombre d'oxydation de l'uranium vérifie :

$$\text{no}(U) + 3 \text{no}(O) = 0$$

$$\text{no}(U) = -3 \times (-2) = 6$$

Dans U_3O_8 , un atome d'uranium passe donc de l'état d'oxydation IV à l'état d'oxydation VI. Il est donc oxydé. Les deux autres ont un nombre d'oxydation inchangé

- 3) La transformation de l'étape 3 est qualifiée de réduction par l'hydrogène gazeux. Compléter par le produit manquant et équilibrer l'équation chimique puis déterminer quels sont les éléments réduits et quels sont les éléments oxydés et justifier le qualificatif de réduction pour cette transformation (1,5 pt)

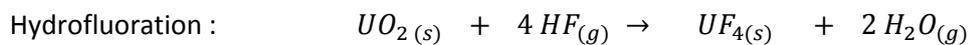


Dans UO_2 le nombre d'oxydation de l'uranium est IV alors que dans UO_3 il est de VI . L'uranium est donc réduit.

Chaque hydrogène passe quant à lui du nombre d'oxydation 0 dans H_2 à I dans H_2O . Il est donc oxydé.

On peut donc bien qualifier cette réaction de réduction du trioxyde d'uranium par le dihydrogène

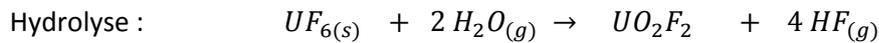
- 4) La transformation de l'étape 4 se décompose en deux : une hydrofluoration suivie d'une oxydation par le fluor, dont les équations sont données ci-dessous. Equilibrer si besoin ces équations et dire en justifiant pour chacune s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction en précisant les éléments oxydés et ceux qui sont réduits (1,5 pts)



L'hydrofluoration n'est pas une réaction d'oxydoréduction, car l'uranium reste à l'état IV , l'oxygène à l'état $-II$, le fluor à l'état $-I$ et l'hydrogène à l'état I

La seconde équation est une oxydoréduction où l'uranium est oxydé de l'état IV à l'état VI et deux fluors sont réduits de l'état 0 à $-I$

- 5) La transformation de l'étape 6 se décompose en deux : une hydrolyse suivie d'une réduction par l'hydrogène gazeux. Equilibrer les équations et dire en justifiant si l'hydrolyse est une réaction d'oxydoréduction (1,5 pt)

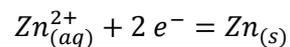
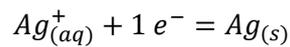


L'hydrolyse n'est pas une réaction d'oxydoréduction car les nombre d'oxydation des divers atomes restent inchangés

La seconde est une réduction de l'uranium de l'état VI à l'état IV et une oxydation de l'hydrogène

Exercice 2 : Pile argent - zinc (8 pts)

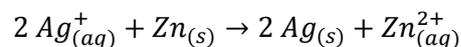
1) Demi-équations



2) Schéma de la pile

3) Le rôle du pont salin est d'assurer la même valeur de potentiel électrostatique dans les deux électrolytes des demi piles, en permettant la migration d'ions au travers de ce pont

4) Equation bilan : on multiplie par 2 la première afin de faire apparaitre un même nombre d'électrons puis on additionne les équations, selon la règle du gamma :



5) Potentiels de Nernst :

$$E(Ag^+_{(aq)}, Ag_{(s)}) = E^0(Ag^+_{(aq)}, Ag_{(s)}) + \frac{R T}{F} \ln([Ag^+_{(aq)}]) = 0,80 + 0,059 \log([Ag^+_{(aq)}])$$

$$E(Zn^{2+}_{(aq)}, Zn_{(s)}) = E^0(Zn^{2+}_{(aq)}, Zn_{(s)}) + \frac{R T}{2 F} \ln([Zn^{2+}_{(aq)}]) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log([Zn^{2+}_{(aq)}])$$

La force électromotrice s'en déduit :

$$E = E(\text{Ag}_{(aq)}^+, \text{Ag}_{(s)}) - E(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) = 0,80 + 0,76 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Ag}_{(aq)}^+]^2}{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]} \right)$$

$$= 1,56 + 0,03 \log \left(\frac{10^{-2}}{10^{-1}} \right) = 1,56 - 0,03 \times (-1) = 1,59 \text{ V}$$

6) La pile cesse de fonctionner lorsque sa force électromotrice est nulle soit :

$$1,56 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Ag}_{(aq)}^+]^2}{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]} \right) = 0$$

La constante d'équilibre étant :

$$K = \frac{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Ag}_{(aq)}^+]^2}$$

On en déduit :

$$1,56 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{K} \right) = 0$$

Soit :

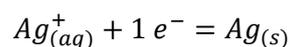
$$\log(K) = \frac{2 \times 1,56}{0,059} \approx 53$$

$$K \approx 10^{53} \gg 1$$

La réaction est donc totale

7) Capacité de la pile :

On considère la demi-équation :



Le nombre de mole d'électrons ayant circulé dans le circuit est donc :

$$n_{e^-} = n_{\text{Ag}_{(aq)}^+} = 0,1 \times 0,1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La quantité d'électricité correspondante est la capacité de la pile et elle vaut :

$$Q = n_{e^-} F = 1,0 \times 10^{-2} \times 96\,300 = 963 \text{ C}$$

Sachant $1 \text{ mA h} = 3,6 \text{ C}$

$$Q = \frac{963}{3,6} \approx 268 \text{ mA h}$$

Exercice 3 :

1) On a dans Ag_2S

$$2 no(Ag) + no(S) = 0$$

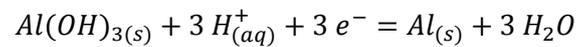
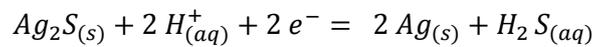
Sachant que le soufre est plus électronégatif que l'argent et $no(S) = -II$

Donc :

$$no(Ag) = -\frac{no(S)}{2} = 1$$

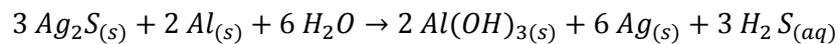
Un même raisonnement se fait pour Ag_2O

2) Demi-équations :



3) La table donne les potentiels standards :

L'équation bilan est :



4) Schéma

5) Le bicarbonate de soude a pour rôle de transformer le sulfure d'hydrogène toxique en dioxyde de carbone qui l'est beaucoup moins. La réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction car aucun élément ne voit son nombre d'oxydation varier