

Centrale PSI 2024 - Physique-chimie 1

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet - Version de octobre 2026

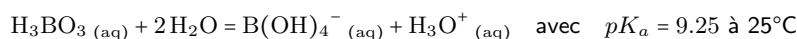


Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Contrôle de la concentration en bore dans le circuit primaire

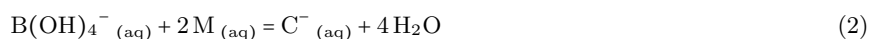
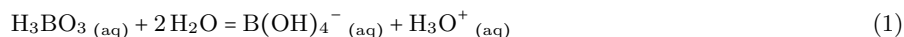
Chaque réacteur nucléaire est équipé d'un circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt. Ce circuit contient un mélange d'eau et de bore. Le bore, présent dans l'eau du circuit primaire sous forme d'acide borique dissous, permet de modérer, par sa capacité à absorber les neutrons, la réaction en chaîne.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

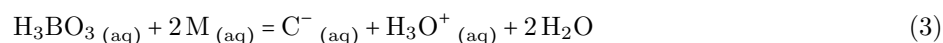
En présence de D-mannitol (noté M), l'ion $\text{B}(\text{OH})_4^-$ donne un ion noté C^- . La dissociation de H_3BO_3 avec le D-mannitol s'écrit :



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 C^- (aq), avec un coefficient stœchiométrique unité, à partir de l'acide borique et du D-mannitol aqueux à 25°C . Commenter le résultat.

Solution : Réaction de formation de C^- :



On a :

$$\begin{aligned} (3) &= (1) + (2) \\ \Leftrightarrow \Delta_r G_3^\circ &= \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ \\ \Leftrightarrow -RT \ln(K) &= -RT \ln(K_a) - RT \ln(K_2) \\ \Leftrightarrow K &= K_a K_2 = 10^{-9.25} \times 10^5 = 10^{-4.25} \end{aligned}$$

On a $K \ll 1$, la réaction n'est pas favorisée.

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 $pK = -\log K$, $[M]_{(aq)}$ et de la concentration standard c° .

Solution : On a : $K = \frac{a_{C^-} \times a_{H_3O^+} \times a_{H_2O}^2}{a_{H_3BO_3} \times a_M^2}$

Or, l'eau étant le solvant, on a $a_{H_2O} = 1$, et comme M est un soluté, alors $a_M = [M]/c^\circ$.

Ainsi :

$$K = \frac{a_{C^-} \times a_{H_3O^+} (c^\circ)^2}{a_{H_3BO_3} \times [M]^2}$$

$$\Leftrightarrow -\log(K) = -\log\left(\frac{a_{C^-} \times a_{H_3O^+}}{a_{H_3BO_3}}\right) + 2 \log\left(\frac{[M]}{c^\circ}\right)$$

$$\Leftrightarrow pK_{a,app} = pK - 2 \times \log\left(\frac{[M]}{c^\circ}\right)$$

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 $[M]_{(aq)} \gg [H_3BO_3]_{(aq)}$; 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.

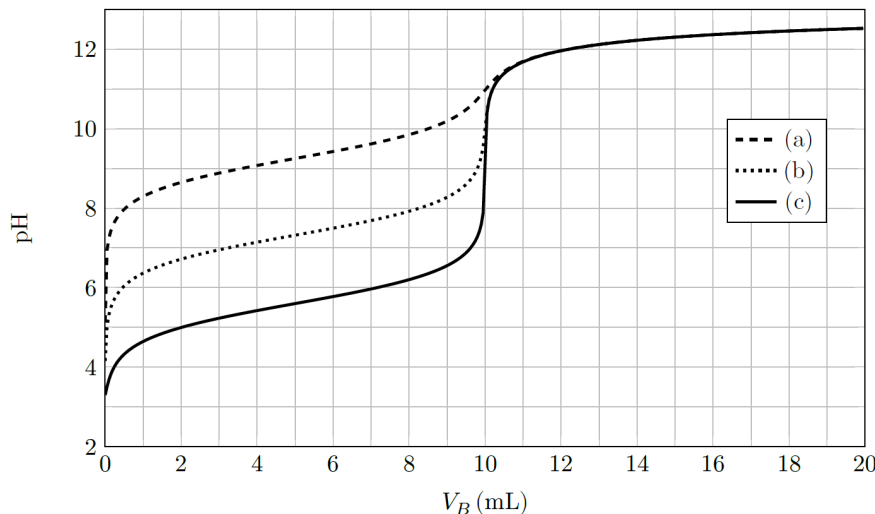


FIGURE 1 – Courbe de titrage pH-métrique de l'acide borique, avec ou sans D-mannitol, par l'hydroxyde de sodium

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).

Solution : Le mélange acide borique et D-mannitol joue le rôle d'un acide de Bronsted (comme vu à l'équation (3)), qui est dosé par une base. La réaction est alors :



Vu que le saut de pH est net, la réaction est totale. Ainsi, à l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{H}_3\text{BO}_3} = n_{\text{HO}^-} \Leftrightarrow C_0 V_0 = C_B V_{eq} \Leftrightarrow C_0 = \frac{0.10 \times 10}{10} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

avec $V_0 = 10 \text{ mL}$ le volume versé de la solution d'acide borique, et $V_{eq} = 10 \text{ mL}$ le volume équivalent que l'on lit au niveau du saut de pH.

On observe que le saut de pH est plus ou moins marqué en fonction de la quantité de D-mannitol ajouté. D'après la question précédente, le mélange acide borique / D-mannitol joue le rôle d'un acide de Bronsted de pK_a variable.

- La grandeur permettant d'accéder à $pK_{a,app}$, donc à $[M]$, donc à x , est le pH à la demi-équivalence. En effet, d'après la relation de Henderson, à la demi-équivalence, on a $[\text{H}_3\text{BO}_3] = [C]$, donc $\text{pH} = pK_{a,app}$. Ainsi :

$$[M] = c^\circ \times 10^{\frac{pK - \text{pH}_{1/2}}{2}}$$

- Comme $[M_{(aq)}] \gg [\text{H}_3\text{BO}_{3(aq)}]$, alors la concentration en M est constante au cours du dosage et égale à sa concentration initiale.
- On relie la concentration initiale en M à x via la relation :

$$[M] = \frac{x}{M_D V_f}$$

avec $V_f = 200 \text{ mL}$ le volume de la solution initiale.

Finalement, on obtient les résultats suivants :

Courbe	(a)	(b)	(c)
$\text{pH}_{1/2}$	5.6	7.3	9.2
$[M] \text{ (mol/L)}$	0.21	0.030	3.3×10^{-3}
$x \text{ (g)}$	7.7	1.1	0.12

Remarque

Pour résumer : Plus on ajoute de D-mannitol, plus $pK_{a,app}$ est bas, donc plus le saut est marqué.

Remarque

L'allure de la courbe est cohérente avec le fait que l'on dose un acide faible par une base forte. Cela se voit sur la forme du début des courbes de dosage.

Pour un acide fort, les courbes pour les premiers millilitres aurait été plates.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Question très compliquée, avec des notions compliquées à comprendre (équation acide-base avec deux espèces).

Conseil : Il faut bien penser à se demander pourquoi on nous a posé les questions d'avant.

Attention à la rédaction : Beaucoup d'arguments sont à bien justifier.

A.II Titration 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 $C_B = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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.

Solution : Équation de réaction :



Tableau d'avancement (et les ions) :

Espèce	H_3BO_3	HO^-	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	Na^+
État initial	$C_A V_A$	0	0	0
Avant l'équivalence	$C_A V_A - C_B V_B$	0	$C_B V_B$	$C_B V_B$
Après l'équivalence	0	$C_B (V_B - V_{eq})$	$C_B V_{eq}$	$C_B V_B$

Le volume de la solution est $V_A + V_B$.

Par la loi de Kohlrausch :

— Avant l'équivalence :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-} [\text{B}(\text{OH})_4^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] \\ &= \lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \\ &= \left((\lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) \frac{C_B}{V_A + V_B} \right) V_B\end{aligned}$$

— Après l'équivalence :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-} [\text{B}(\text{OH})_4^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] \\ &= \lambda_{\text{HO}^-} \frac{C_B (V_B - V_{eq})}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \frac{C_B V_{eq}}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \\ &= \left((\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) \frac{C_B}{V_A + V_B} \right) V_B + (\lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \frac{C_B V_{eq}}{V_A + V_B}\end{aligned}$$

Rapport du jury

Un tableau d'avancement peut permettre de déterminer correctement les concentrations des espèces présentes avant et après l'équivalence et obtenir ainsi l'expression de la conductivité de la solution à l'aide de la loi de Kohlrausch (rappelée dans le formulaire).

REMARQUE DU PROFESSEUR : Attention à ne pas oublier les ions sodium versés avec la soude.

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.

Solution : On a des portions de droite, car les expressions trouvées précédemment sont des fonctions affines dont les pentes sont égales à :

- Avant l'équivalence : $(\lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) C_B = 1.17$
- Après l'équivalence : $(\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) C_B = 2.48$, soit une pente environ deux fois plus grande.

La différence de pente étant assez bien visible, le volume équivalent est assez visible, donc il est *a priori* possible de doser l'acide borique par la soude avec un suivi conductimétrique.

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 $C_{fr} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

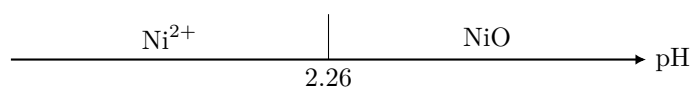
Solution : On s'intéresse à l'équilibre $\text{Ni}^{2+} / \text{NiO}$, de constante d'équilibre :

$$K_4 = \frac{[\text{Ni}^{2+}]c^\circ}{[\text{H}^+]^2}$$

A la frontière, on a $[\text{Ni}^{2+}] = C_{fr}$. Ainsi :

$$\begin{aligned} K_4 &= \frac{C_{fr}c^\circ}{[\text{H}^+]^2} \\ \Leftrightarrow pK_4 &= -\log(C_{fr}/c^\circ) - 2pH \\ \Leftrightarrow pH &= -\frac{1}{2}(pK_4 + \log(C_{fr}/c^\circ)) \\ &= -\frac{1}{2}\left(6.093 - \frac{5513.46}{300 + 273.15} - 1\right) \\ &= 2.26 \end{aligned}$$

Le pH à la frontière est de 2.26. La forme acide est Ni^{2+} et la forme basique est NiO .



Rapport du jury

Les diagrammes de prédominance non justifiés, notamment par la recherche du pH à la frontière, ne sont pas retenus, de même que les diagrammes faisant apparaître des valeurs de pH à la frontière fantaisistes.

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.

Solution : Le nickel étant radioactif et l'élément principal de l'alliage 690, lors des opérations de maintenance les opérateurs sont sujets aux irradiations causées par les désintégrations du nickel.

Le pH doit être supérieur à 3 afin que l'oxyde de nickel soit prédominant, et donc qu'il n'y ait pas de corrosion du circuit primaire (solubilisation de NiO solide en Ni^{2+}).

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.

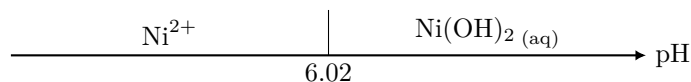
Solution : On s'intéresse à l'équilibre entre Ni^{2+} et Ni(OH)_2 de constante d'équilibre :

$$K_5 = \frac{[\text{Ni(OH)}_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}](c^\circ)^2}$$

A la frontière, on a $[\text{Ni(OH)}_2] = [\text{Ni}^{2+}] = C_{\text{fr}}$. Ainsi :

$$\begin{aligned} K_5 &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(c^\circ)^2} \\ \Leftrightarrow pK_5 &= 2pH \\ \Leftrightarrow pH &= \frac{1}{2} \left(-6.09 + \frac{7282.7}{300 + 273.15} + 0.009476 \times (300 + 273.15) \right) \\ &= 6.02 \end{aligned}$$

On obtient alors le diagramme de prédominance suivant :

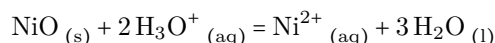


Q.9. Retrouver par le calcul les équations de droite du diagramme simplifié de la figure 2 représentant $\log(s)$ en fonction du pH pour un pH compris entre 3 et 11.

Solution :

— Pour un pH compris entre 3 et 6, Ni^{2+} est prédominant, donc on considèrera que $s \simeq [\text{Ni}^{2+}]$.

L'équation de dissolution de NiO est :



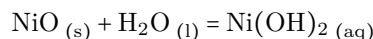
de constante d'équilibre $K_4 = \frac{s}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$

donc,

$$pK_4 = -\log(s) - 2 \times \text{pH} \Leftrightarrow \log(s) = -pK_4 - 2 \times \text{pH} = 3.5 - 2 \times \text{pH}$$

Ce qui est cohérent avec la figure 2, la pente est en effet de -2 par unité de pH.

- Pour un pH compris entre 6 et 11, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ (aq)}$ est prédominant, donc on considèrera que $s \simeq [\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ (aq)}]$.
L'équation de dissolution de NiO est :



de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{s}{c^\circ}$.

Donc $\log(s) = \log(K^\circ)$. A l'intersection entre les deux domaines, soit à $pH = 6$ (6.02 en réalité), on a égalité de $\log(s)$, donc $\log(K^\circ) = 3.5 - 2 \times 6 = -8.5$.

Ainsi, $\log(s)$ est indépendant du pH et est égal à -8.5, ce qui est cohérent avec la figure 2.

Q.10. Compléter le programme Python du document réponse 2 permettant d'obtenir le tracé du diagramme de distribution donnant en pourcentages $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_2]}$ et $\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_2]}$ 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.

Solution : Notons C la concentration totale en nickel dissoute. On a $C = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_2]$.

Par la suite, notons x_i le pourcentage en une espèce i . On a : $x_{\text{Ni}^{2+}} + x_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1$.

On s'intéresse à l'équilibre entre Ni^{2+} et $\text{Ni}(\text{OH})_2$, de constante d'équilibre :

$$K_5 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}]} = \frac{x_{\text{Ni}^{2+}} 10^{-2pH}}{x_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}$$

- Expression de $x_{\text{Ni}^{2+}}$:

$$(1 - x_{\text{Ni}^{2+}})K_5 = x_{\text{Ni}^{2+}} 10^{-2pH} \Leftrightarrow x_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{K_5}{K_5 + 10^{-2pH}}$$

- Expression de $x_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$:

$$x_{\text{Ni}(\text{OH})_2}K_5 = (1 - x_{\text{Ni}(\text{OH})_2})10^{-2pH} \Leftrightarrow x_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = \frac{10^{-2pH}}{K_5 + 10^{-2pH}}$$

Code Python :

```
def K4(T):
    return 10^(-6.093 + 5513.46/T)

def K5(T):
    return 10^(6.09 - 7282.7/T - 0.009476*T)

T = 300 + 273.15

pHn = 11.41/2

for i in range(N):
    pH[i] = pHmin + i*pas
    h = 10**(-pH[i])
    y1[i] = K5(T) / (K5(T) + h**2)
    y2[i] = h**2 / (K5(T) + h**2)

plt.figure()
plt.plot(pH, 100*y1)
plt.plot(pH, 100*y2)
```

Algorithme 1 – Code demandé

Rapport du jury

La valeur du pH de l'eau neutre à 573 K n'est pas justifiée.

La méconnaissance de la syntaxe d'écriture d'une puissance a été sanctionnée comme par exemple la confusion entre « 1e(...) » ou « 10*(...) » avec « 10*e(...) ». Le jury encourage les candidats à prendre un temps suffisant pour s'appropriier les quelques lignes de code afin de respecter les notations imposées.

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

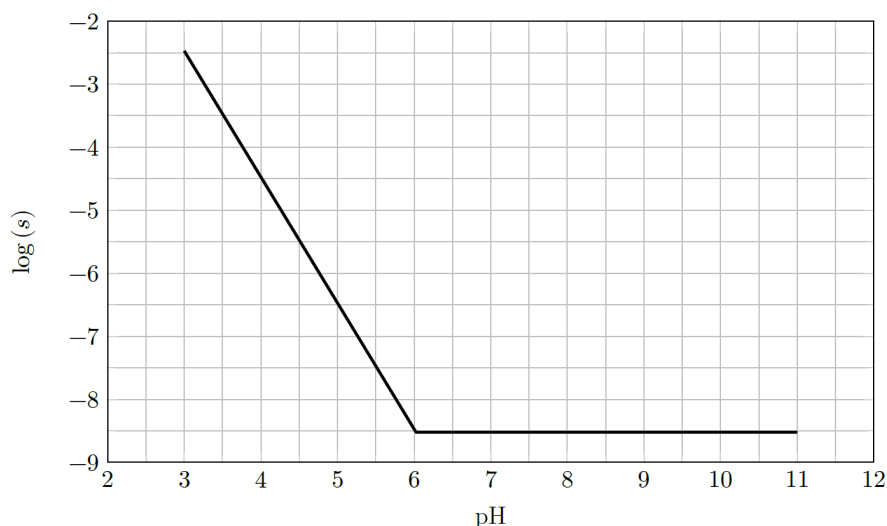


FIGURE 2 – Diagramme de solubilité de l'espèce $\text{NiO}_{(s)}$ en fonction du pH à 300°C

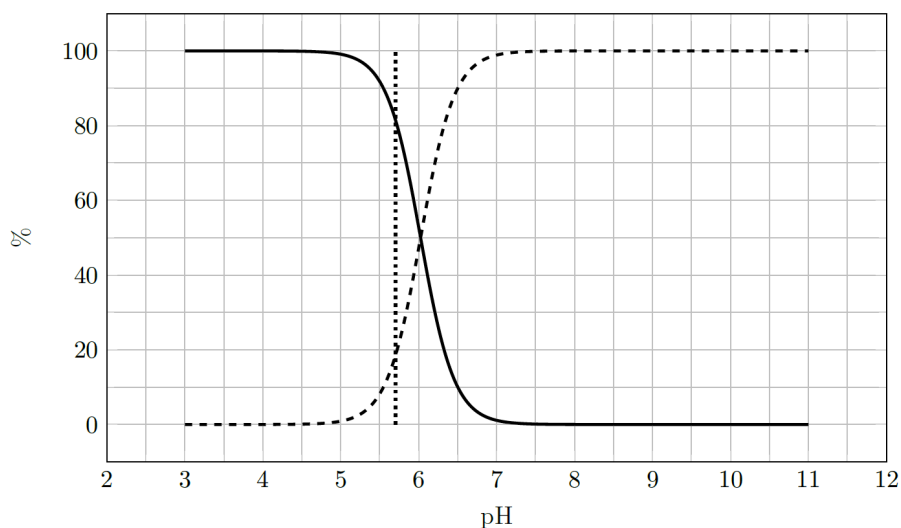
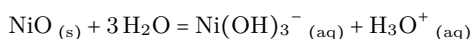


FIGURE 3 – Diagramme de distribution à 300°C

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.

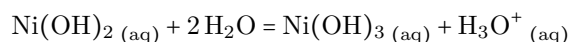
On appelle K_{s3} la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction :



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 $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_3^-_{(aq)}$ à la température de 300°C .

Solution : On cherche la frontière entre $\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_3^-_{(aq)}$.



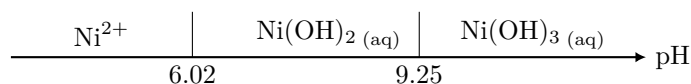
A la frontière, on a $[\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}] = [\text{Ni}(\text{OH})_3^-_{(aq)}]$.

La constante d'équilibre, notée K_6 , se calcule grâce aux autres constantes d'équilibres :

$$K_6 = \frac{K_{s3}}{K_5 K_4} = \frac{1.699 \times 10^{-18}}{10^{3.53} \times 10^{-12.05}} = 5.63 \times 10^{-10}$$

Ainsi, à la frontière : $pH = -\log(K_6) = 9.25$

Le diagramme de prédominance est :



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

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.

Solution : Analysons rapidement la figure 4. A 300°C , on retrouve pour les intervalles 3-6 et 6-9 le diagramme de solubilité trouvé précédemment. La partie 9-11 est due à la solubilisation de NiO en $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$. On pourra alors définir le pH du minimum de solubilité comme l'intersection entre les droites des intervalles 3-6 et 9-11.

Pour un pH supérieur à 9, l'espèce prédominante est $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, donc on considérera que $s \simeq [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$.

$$K_{s3} = \frac{s[\text{H}_3\text{O}^+]}{(c^\circ)^2}$$

$$\Leftrightarrow pK_{s3} = -\log(s) + \text{pH}$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \log(s) &= -pK_{s3} + \text{pH} \\ &= -17.77 + \text{pH} \end{aligned}$$

Par la question **Q.9**, l'équation de la portion de droite pour l'intervalle de pH 3-6 est : $\log(s) = 3.5 - 2 \times \text{pH}$. Ainsi le croisement se situe en :

$$3.5 - 2 \times \text{pH} = -17.77 + \text{pH} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{17.77 + 3.5}{3} = 7.1$$

Le pH correspondant à la solubilité minimale est de 7.1 à 300°C , ce qui est cohérent avec la figure 4.

Pour une température de 90°C , l'équation de la portion de droite pour l'intervalle 3-6 est modifiée.

D'après la question **Q.9**, l'équation est : $\log(s) = -pK_4 - 2 \times \text{pH}$.

Or, à 90°C , $pK_4 = -9.09$. Ainsi :

$$9.09 - 2 \times \text{pH} = -17.77 + \text{pH} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{17.77 + 9.09}{3} = 8.95$$

Le pH correspondant à la solubilité minimale est de 9.0 à 90°C, ce qui est cohérent avec la figure 4.

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.

Solution : Vu que la température varie, il faut choisir un pH tel que la solubilité soit très faible quelque soit la température. Ainsi, un pH d'environ 9 est un bon compromis.

Le risque est de solubiliser une partie de l'alliage qui sert de revêtement et donc d'exposer le personnel au coeur radioactif.

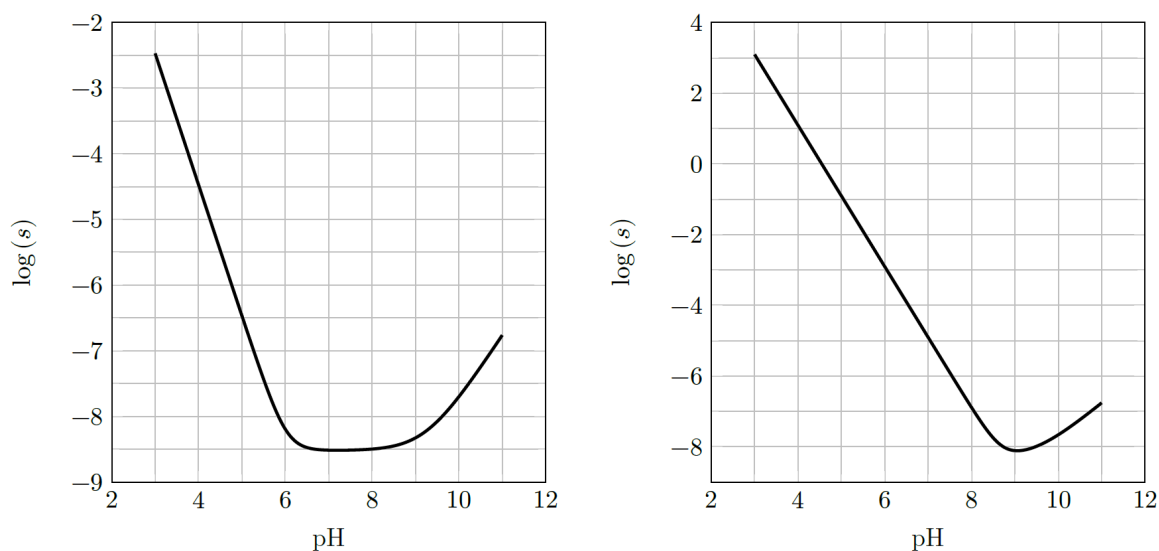


FIGURE 4 – Diagramme de solubilité de l'espèce $\text{NiO}_{(s)}$ en fonction du pH pour deux températures : 300°C et 90°C