

Mines-Ponts MP 2021 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](https://toutpourcpgerer.com) - corrigé par A. Cornet



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

A Autour du strontium

Le strontium (symbole chimique Sr) est l'élément situé à la 5ème ligne et 2ème colonne de la classification périodique des éléments (classification comportant dix-huit colonnes numérotées de 1 à 18).

On trouve le strontium dans des minerais comme la strontianite, SrCO_3 (s), mais également sous forme soluble dans l'eau de mer.

Sydney Ringer a montré, il y a plus de cent ans, que le strontium se substituait au calcium dans les os et provoquait des troubles osseux.

Des chercheurs ont récemment utilisé l'isotope 90 du strontium, comme source d'énergie dans une pile.

Cet énoncé est divisé en 5 parties indépendantes. Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

A.I Structure électronique

Q.1. Quelle est la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de strontium ? Quelle est la configuration électronique attendue pour l'élément situé juste au-dessus du strontium dans la classification périodique ? Pourquoi le strontium peut-il se substituer au calcium dans les os ?

Solution : Le strontium est situé à la 5ème ligne et 2ème colonne, donc $Z = 38$.

D'après le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique à l'état fondamental du strontium est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

L'élément juste au-dessus a alors la configuration suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, soit $Z = 20$, c'est le calcium.

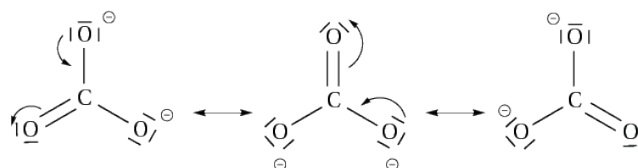
Le calcium et le strontium sont dans la même colonne du tableau périodique, donc ils ont une réactivité similaire, donc le strontium peut facilement se substituer au calcium dans les os.

Q.2. Le strontium est généralement présent sous forme d'ions Sr^{2+} . Expliquer.

Solution : En perdant deux électrons, l'ion Sr^{2+} a maintenant la configuration d'un gaz noble, ce qui le rend particulièrement stable.

Q.3. La strontianite est la forme naturelle du carbonate de strontium SrCO_3 . Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate.

Solution :



A.II Cristallographie

Le fluorure de strontium 90 a été utilisé en Russie comme vecteur de radioisotopes dans des générateurs thermoélectriques. Le fluorure de strontium cristallise dans une structure de type fluorine : les cations Sr^{2+} occupent un réseau cubique à faces centrées (CFC), les anions F^- occupant tous les sites tétraédriques.

Q.4. Pourquoi les sites tétraédriques sont-ils tous occupés ?

Solution : Le complexe doit être neutre, donc il y a forcément deux fois plus d'ions fluorure que d'ions strontium.

Il y a $\mathcal{P}_{\text{Sr}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de strontium par maille.

Un site tétraédrique a une population de 1, et il y a 8 sites tétraédriques par maille (centre des cubes d'arête $a/2$). Comme il y a 4 atomes de strontium par maille, il faut donc 8 ions fluorure, donc tous les sites tétraédriques sont occupés.

Rapport du jury

La neutralité de la structure est très souvent citée mais les populations sont calculées épisodiquement.

Q.5. Dessiner la maille en perspective ou en utilisant une projection cotée ; indiquer la coordinence entre ions de charge opposée.

Solution :

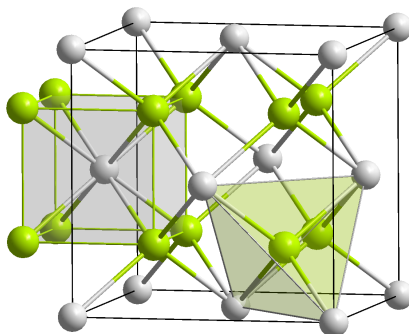


FIGURE 1 – Maille du fluorure de strontium (F en jaune, Sr en blanc)

Les fluorures ont une coordinence de 4 ions strontium (site tétraédrique), tandis que les ions strontium ont une coordinence de 8 ions fluorure.

Q.6. Le paramètre de maille vaut $a = 576$ pm, le rayon ionique de l'anion fluorure, $R = 132$ pm. Déterminer la valeur r du rayon ionique de l'ion strontium.

Solution : On a contact entre l'ion strontium et l'ion fluorure sur la grande diagonale du cube : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R + r$ donc $r = 117$ pm

A.III Cinétique

Le strontium 90 (^{90}Sr) est l'isotope du strontium dont le noyau est constitué de 52 neutrons. Il se transforme en yttrium 90 par désintégration β^- (réaction d'ordre 1) avec une demi-vie de 30 ans. C'est un sous-produit de fission nucléaire que l'on trouve dans les retombées radioactives et qui présente de sérieux problèmes de santé du fait de son absorption par l'organisme où il se substitue au calcium des os, ce qui empêche son élimination. La catastrophe nucléaire de Tchernobyl en 1986 a contaminé de très vastes zones au ^{90}Sr : environ 8 000 TBq de ^{90}Sr ont été rejetés dans l'atmosphère. 1 Bq correspond à une désintégration par seconde.

Q.7. Écrire l'équation de désintégration associée.

Solution :



Rapport du jury

Souvent peu ou mal traitée. Les souvenirs sur les phénomènes de radioactivité vus au lycée sont assez flous.

REMARQUE DU PROFESSEUR : C'est très fourbe de demander cela car ce n'est jamais revu en CPGE. Seule la cinétique est vue.

Q.8. A combien peut-on estimer le temps d'activité dû à cet accident en 2016 ?

Solution : On a une réaction d'ordre 1, donc :

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^{90}\text{Sr}]}{dt} &= -\lambda \times [{}^{90}\text{Sr}] \\ \Leftrightarrow \frac{dA}{dt} &= -\lambda A && \text{car } A \text{ est proportionnel à } [{}^{90}\text{Sr}] \\ \Leftrightarrow A &= A_0 \exp(-\lambda t) && \text{avec } A_0 = 8000 \times 10^{12} \text{ Bq} \end{aligned}$$

L'activité décroît ainsi exponentiellement, sur une durée caractéristique $\tau = 1/\lambda$.

On peut considérer que le temps d'activité correspond au temps où on considère la réaction comme terminée, ce qui correspond (habituellement) à 5τ .

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Que veut dire le « temps d'activité » ?

Or, la demi-vie $t_{1/2}$ est définie telle que $A(t_{1/2}) = A_0/2$ soit $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$.

Ainsi :

$$5\tau = \frac{5}{\lambda} = \frac{5t_{1/2}}{\ln(2)} = 216 \text{ ans}$$

La catastrophe restera active pendant au moins 216 ans.

Q.9. Au bout de combien de temps l'activité sera-t-elle égale à celle du corps humain, c'est-à-dire 8000 Bq ?

Solution : On cherche T telle que $A(T) = 8000 \text{ Bq}$

$$\begin{aligned} A(T) &= A_0 \exp(-\lambda T) \\ \Leftrightarrow T &= \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{A_0}{A(T)}\right) \\ \Leftrightarrow T &= \frac{t_{1/2}}{\ln(2)} \ln\left(\frac{A_0}{A(T)}\right) \\ \Leftrightarrow T &= \frac{30}{0.7} \times \ln(10^{12}) = 1184 \text{ ans} \end{aligned}$$

A.IV Thermodynamique du carbonate de strontium

Le carbonate de strontium (SrCO_3) est pratiquement insoluble dans l'eau, mais sa solubilité s'accroît significativement si l'eau est saturée en dioxyde de carbone. On suppose dans la suite que $\text{CO}_2(\text{aq})$ est équivalent à $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Q.10. Établir le diagramme de prédominance des espèces du carbone : $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; HCO_3^- ; CO_3^{2-} en fonction du pH de la solution.

Solution :

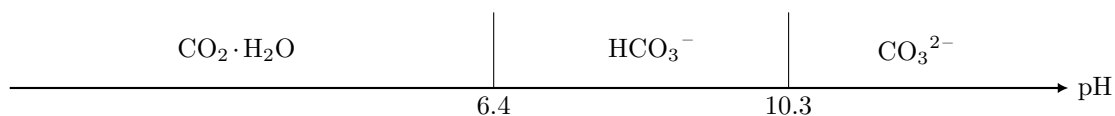


FIGURE 2 – Diagramme de prédominance des espèces du carbone

Q.11. Le carbonate de strontium SrCO_3 peut se décomposer selon



Montrer que la constante de cette réaction vaut : $K_s = 7.6 \times 10^{-10}$ à 298 K.

Solution : Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_3^{2-}) + \Delta_f H^\circ(\text{Sr}^{2+}) - \Delta_f H^\circ(\text{SrCO}_3) = -4 \text{ kJ/mol}$

Loi de Hess : $\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CO}_3^{2-}) + S_m^\circ(\text{Sr}^{2+}) - S_m^\circ(\text{SrCO}_3) = -187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 51.7 \text{ kJ/mol}$$

$$K_s = K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 8.6 \times 10^{-10}$$

Remarque

L'épreuve étant sans calculatrice, on trouve une valeur un peu différente : cf les approximations numériques dans les données.

Dans la suite du sujet, nous prendrons la valeur de l'énoncé dans la suite du sujet.

Q.12. Quelle est la solubilité s du carbonate de strontium dans l'eau pure ?

Solution : On a $K_s = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Sr}^{2+}]}{(c^\circ)^2} = \frac{s^2}{(c^\circ)^2} \Leftrightarrow s = c^\circ \sqrt{K_s} \simeq 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Q.13. Dans quel sens évolue la solubilité si on augmente la température ? Justifier à l'aide de la relation de Van't Hoff.

Solution : On a $\Delta_r H^\circ < 0$, donc par la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi, si T augmente, alors K° diminue, donc la réaction est défavorisée.

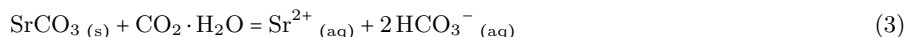
On dissout du carbonate de strontium jusqu'à saturation dans une solution aqueuse où barbote du gaz carbonique sous une pression fixe en dioxyde de carbone de 1.0 bar.

Q.14. Quelle est la concentration en $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

Solution : On a la donnée pour l'équilibre suivant : $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq}) : K^\circ = 0.024$

$$\text{Or } K^\circ = \frac{[\text{CO}_2]P^\circ}{P_{\text{CO}_2}c^\circ} \Leftrightarrow [\text{CO}_2] = 0.024 \text{ mol/L}$$

Les ions carbonates susceptibles de se former par dissolution du carbonate de strontium réagissent avec $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et sont transformés en ions HCO_3^- . L'équation de dissolution du carbonate de strontium dans un tel milieu s'écrit alors :



Q.15. Exprimer la constante K' de cet équilibre en fonction de K_s . Quelle est la relation entre K' et la solubilité s' du carbonate de strontium dans cette solution ?

$$\text{Solution : } K' = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2[\text{Sr}^{2+}]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\circ)^2} \times \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}}$$

Tableau d'avancement en concentration :

	$\text{SrCO}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sr^{2+}	HCO_3^-
État initial	excès	0.024	0	0
Équilibre	excès	0.024	s	$2s$

Car le gaz barbote continuellement donc la concentration est fixe.

$$\text{Alors : } K' = \frac{s' \times (2s')^2}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \times (c^\circ)^2}$$

Q.16. Calculer cette solubilité s' . Commenter.

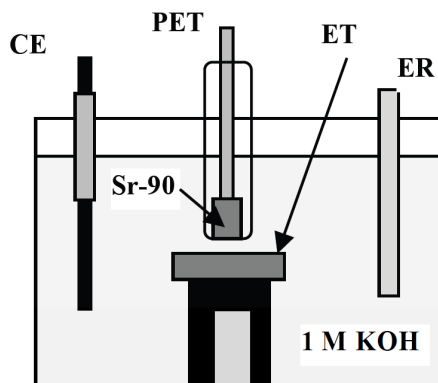
$$\text{Solution : } \text{On trouve } K' = 6 \times 10^{-6} \text{ et } s' = \frac{1}{4} \sqrt[3]{K'[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}](c^\circ)^2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

A.V Une batterie nucléaire à base d'eau

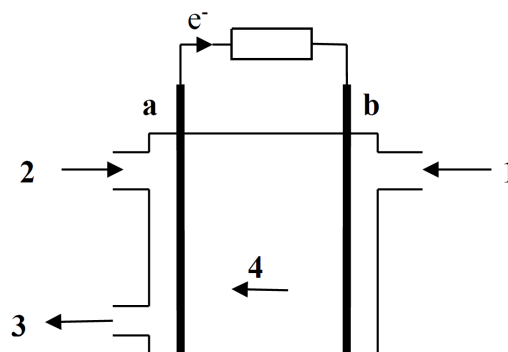
Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc.

« L'eau agit comme un tampon et la surface de plasmons créée dans le dispositif s'est avérée être très utile pour en augmenter l'efficacité », écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique Nature.¹

1. Réf. : Baek Hyun Kim, Jae W. Kwon, « Plasmon-assisted radiolytic energy conversion in aqueous solutions », Nature 11/06/2014.



(a) Vue schématique du dispositif
PET : polyethylene terephthalate (film plastique)



(b) Schéma de principe d'une pile AFC

FIGURE 3

Q.17. Expliquer à partir de la figure 3a comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potential à la surface de l'électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

Solution : On a les trois électrodes d'un montage à 3 électrodes, il suffit de placer les autres composants. On place un générateur et un ampèremètre entre l'électrode CE (contre-électrode) et l'électrode de travail ET. On place un voltmètre entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ER).

Rapport du jury

Montage globalement maîtrisé, mais les positions des appareils sont parfois inversées et le générateur est très souvent oublié. Quelques étudiants n'ont aucune idée de la signification de CE et ER. La présentation d'un schéma permettait souvent plus de clarté.

Il y a une cinquantaine d'années les piles à combustibles alcalines (pile AFC, figure 3b) ont été développées pour les programmes spatiaux.

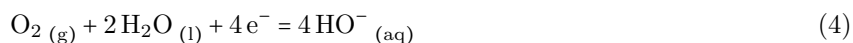
Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin ($\text{pH} = 14$), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50%.

On suppose que $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et que la pile est utilisée à une température de 25°C .

Q.18. Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.

Solution : Les deux couples sont les suivants : $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et H^+ / H_2 .

A la cathode, on a une réduction :



A l'anode, on a une oxydation :



L'équation générale de fonctionnement de la pile est alors :



Rapport du jury

Les demi-équations électroniques ont été presque systématiquement écrites en milieu acide alors que l'énoncé précisait « à $\text{pH} = 14$ ».

Q.19. Nommer les espèces chimiques **1** à **4** et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes **a** et **b** de la figure 3b.

Solution : Les électrons sont produits à l'anode et consommés à la cathode, donc **a** est l'anode et **b** est la cathode.

Ainsi :

- **1** est le dioxygène
- **2** est le dihydrogène
- **3** est l'eau (le produit)
- **4** est HO^-

Q.20. Calculer les potentiels à pH = 14 de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalité plus faible ?

Solution : Posons ε la constante de Nernst.

Relations de Nernst :

- $E_c = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + \frac{\varepsilon}{4} \log([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - \varepsilon \text{pH} = 0.39 \text{ V}$
- $E_a = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{\varepsilon}{2} \log([\text{H}^+]^2 / P_{\text{H}_2}) = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - \varepsilon \text{pH} = -0.84 \text{ V}$

Ainsi, la force électromotrice de la pile est $e = E_c - E_a = 1.23 \text{ V}$

En réalité, elle est plus faible pour deux raisons :

- Nous n'avons pas pris en compte les éventuels surpotentiels : phénomènes d'origine cinétique
- Nous n'avons pas pris en compte la résistance, chute ohmique.

Q.21. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.

Solution :

- cathode : palier de diffusion de réduction du dioxygène commençant à $E_c - \eta = 0.39 - 0.5 = -0.11 \text{ V}$
- anode : palier de diffusion d'oxydation du dihydrogène commençant à $E_a + \eta = -0.84 + 0.1 = -0.74 \text{ V}$

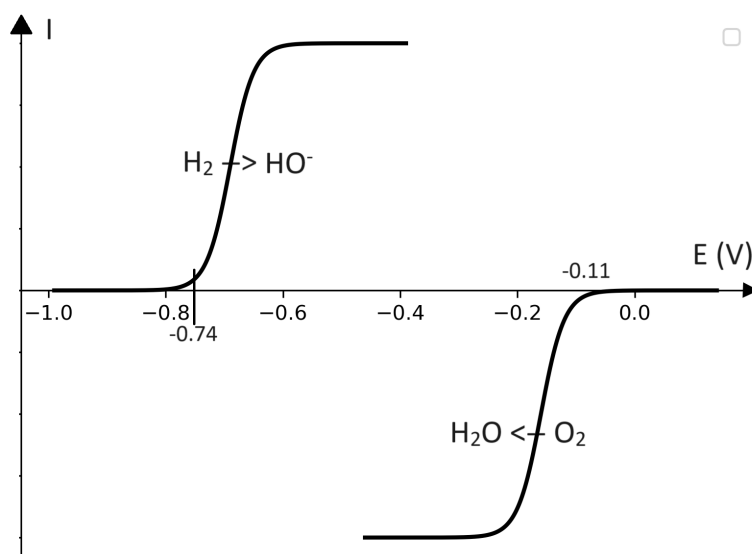


FIGURE 4 – Courbe courant-potentiel de la pile étudiée

Q.22. Quelle est la valeur de la tension à vide ? Commentez.

Solution : Par la question précédente, on a $U = -0.11 - (-0.74) = 0.63 \text{ V}$.

C'est relativement faible quand on sait qu'une pile classique fait au moins 1.5 V.

Q.23. Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d'environ 20 μA et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile à combustible dans les mêmes conditions ?

Solution :

$$\begin{aligned} Q &= I \times \Delta t \\ Q &= n_{e^-} \times \mathcal{F} \\ &= 4n_{\text{O}_2} \mathcal{F} && \text{car 4 électrons sont échangés pour une molécule de dioxygène} \\ &= 4 \frac{V}{V_m} \mathcal{F} && \text{volume molaire} \\ \Leftrightarrow V &= \frac{I \Delta t V_m}{4 \mathcal{F}} = 0.32 \text{ L} \end{aligned}$$
