

Autour du strontium

Correction proposée par Catherine BRUNE, Stéphane JURINE, Isabelle BRICAUD et Alain FAVIER

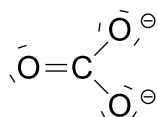
A) Structure électronique

1. D'après la première phrase du texte, Sr est $5s^2$ sur sa couche externe ; donc, en accord avec les règles usuelles, sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ ou $[\text{Kr}]5s^2$.

La configuration de l'élément situé juste au-dessus de Sr est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, son numéro atomique est donc $Z = 20$; d'après les données, c'est l'élément Ca.

Sr et Ca ont la même configuration électronique externe, donc des propriétés atomiques analogues, d'où la possibilité de substitution.

2. Sr^{2+} a la configuration électronique du gaz noble le plus proche (Kr), donc est très stable (couche complète).
3. D'après les données de l'énoncé, il faut prendre en compte les 4 e- de valence de C, les 3 fois 6 e- de valence de O et les 2 e- de charge, soit 24 e- ou 12 doublets ; cela conduit à :

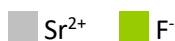
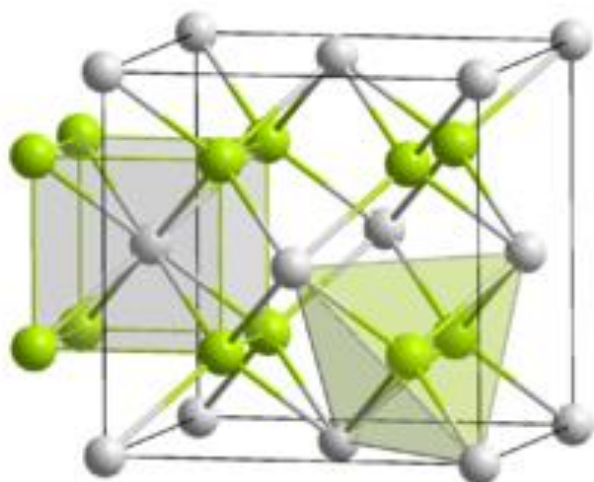


R : Il est à noter que les trois oxygènes sont équivalents et que cela implique :

- L'existence de deux autres formes mésomères équivalentes à la précédente,
- Une géométrie plane avec des angles O-C-O de 120° .

B) Cristallographie

4. La formule du fluorure de strontium est SrF_2 .
Une maille CFC contient $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ ions Sr^{2+} et 8 sites tétraédriques (centre des petits cubes d'arête $a/2$). Pour respecter la stœchiométrie du composé, tous les sites tétraédriques doivent être occupés par les ions fluorures.
5. Le schéma ci-dessous montre que F^- a 4 proches voisins (c'est un site T) et Sr^{2+} , 8.



6. Le contact cation-anion se fait suivant la demi-diagonale du petit cube d'arête $a/2$:

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = R + r, \text{ d'où } r = 120 \text{ pm}$$

C) Cinétique



8. **Erreur d'énoncé ?** On suppose qu'il fallait lire « A combien peut-on estimer l'activité due à cet accident en 2016 ? »

La définition de l'activité donne $A(t) = -\frac{dN}{dt}$ et l'hypothèse d'ordre 1, $-\frac{dN}{dt} = kN(t)$.

Donc, $N(t) = N_0 e^{-kt}$ avec $k = \ln(2)/t_{1/2}$

Au bout de $t = 30 \text{ ans} = t_{1/2}$, $N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}$. Donc l'activité a été divisée par 2, soit

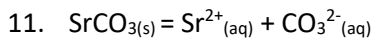
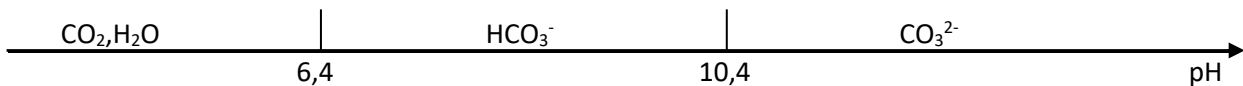
$$A(30 \text{ ans}) = 4000 \text{ TBq.}$$

9. Avec ce qui précède :

$$A(t)/A(0) = N(t)/N_0 = 10^{-12} = e^{-kt} \implies t = t_{1/2} \cdot (\ln 10^{12} / \ln 2) = 1,1 \cdot 10^3 \text{ ans}$$

D) Thermodynamique du carbonate de strontium

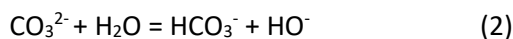
10. $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow [B] > [A] \text{ ssi } pH > pK_a$



$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \Delta_f H_i^\circ = -4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_r S^\circ = \sum_i S_{m,i}^\circ = -187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; puis avec $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_s$:

$$\ln K_s = -21, \text{ donc } K_s = 7,6 \cdot 10^{-10}$$



L'hypothèse consistant à négliger la réaction (2) conduit à $s = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{K_s} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Cette hypothèse n'est pas vérifiée : $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]h}{[\text{HCO}_3^-]}$ et $[\text{HO}^-] = [\text{HCO}_3^-]$ conduit à :

$$[\text{HCO}_3^-] = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [\text{CO}_3^{2-}] \dots$$

En tenant compte de la dissociation de CO_3^{2-} dans l'eau et en supposant HCO_3^- espèce carbonée majoritaire, on écrit la réaction prépondérante correspondante,

$\text{SrCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}^{2+}_{(aq)} + \text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$, d'où l'on tire $s = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-]$, puis :

$$K_s = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Sr}^{2+}] \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{h} = [\text{Sr}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 \frac{K_{a2}}{K_e} = s^3 \frac{K_{a2}}{K_e}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s K_e}{K_{a2}}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On trouve $pH = -\log h = pK_e + \log s = 9,8$: l'hypothèse HCO_3^- espèce carbonée majoritaire est tout juste vérifiée ($pH < pK_{a2}$ mais $pH > pK_{a2} - 1$).

R : Cette question n'est pas dans l'esprit du programme.

13. $\text{SrCO}_3(\text{s}) = \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Nous avons calculé $\Delta_r H^\circ = -4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la relation de Van't Hoff permet

d'écrire : $\frac{d(\ln K_s)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$

K_s est donc une fonction décroissante de T , et **s diminue quand on augmente T** .

R : Notons que la valeur de l'enthalpie standard est faible (en valeur absolue) par rapport aux valeurs usuelles : la réaction est quasiment athermique et l'influence de la température sera très relative.

14. $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$ $K = 0,024 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]P^\circ}{c^{\text{O}}P(\text{CO}_2)}$

$P(\text{CO}_2) = 1,0 \text{ bar}$ donc **$[\text{CO}_2] = 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$**

15. $\text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

$$K' = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}} = 7,6 \cdot 10^{-6}$$

Dans la solution saturée en CO_2, gaz :

$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = \text{cste}$; $[\text{Sr}^{2+}] = s'$ et $[\text{HCO}_3^-] = 2s'$; donc,

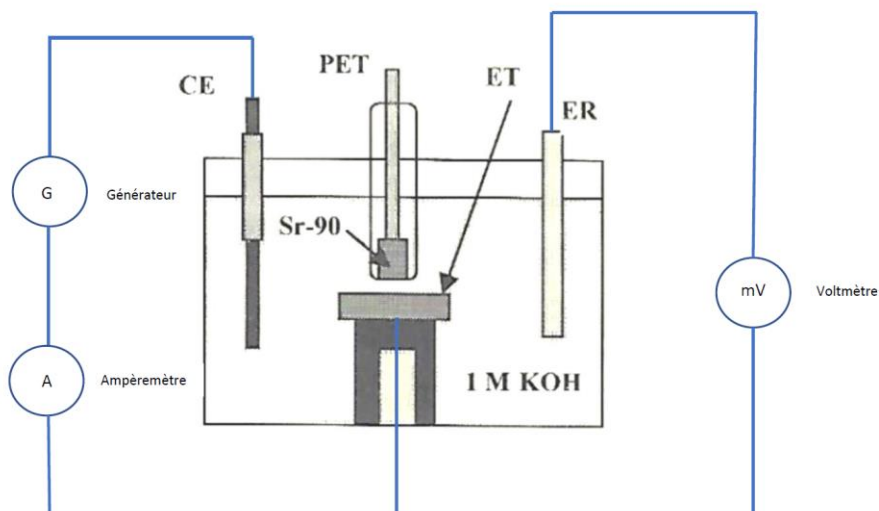
$$K' = \frac{4s'^3}{[\text{CO}_2]}$$

16. $s'^3 = 7,6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,024 / 4 = 50 \cdot 10^{-9}$

$s' = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

E) Batterie nucléaire à base d'eau

17.

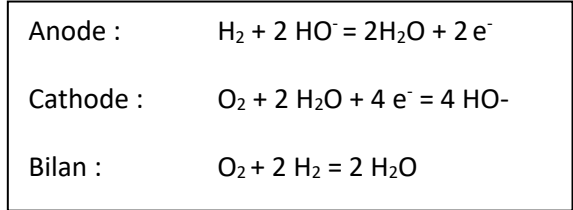
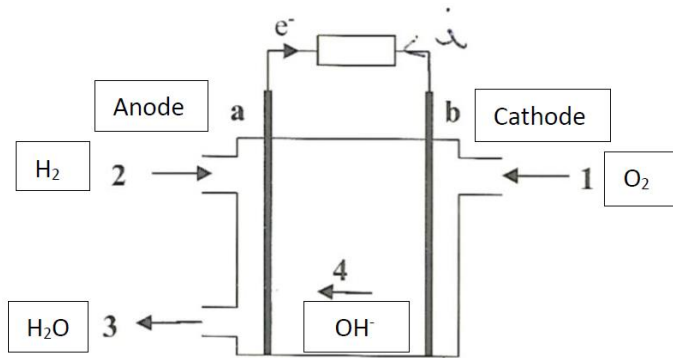


ET : électrode de travail ; CE : contre-électrode ; ER : électrode de référence

Un voltmètre entre ET et ER permet de mesurer le potentiel de ET relativement à l'électrode de référence. Un ampèremètre dans le circuit constitué d'un générateur, de ET et CE permet de mesurer l'intensité du courant qui traverse ET.

18.

19.



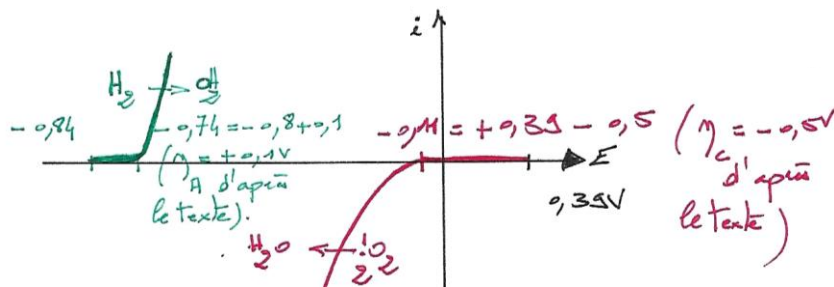
20. $E_a = 0,00 - 0,06 \text{ pH} = - 0,84 \text{ V}$

$E_b = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,39 \text{ V}$

$U = E_b - E_a = 1,23 \text{ V}$

La fem est en réalité plus faible à cause de la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction (surtensions anodique et cathodique), de l'irréversibilité de la transformation d'énergie chimique en énergie électrique, etc.

21.



22. Compte tenu des surtensions (cf. ci-dessus),

$U = (E_b + \eta_b) - (E_a + \eta_a) = (0,39 - 0,5) - (-0,84 + 0,1) = \mathbf{0,63 \text{ V}}$

23. La charge délivrée par la pile au lithium est : $Q = i\Delta t = 20 \cdot 10^{-6} \cdot (8 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600) = 5 \cdot 10^3 \text{ C}$

Cela correspond à la consommation de : $n(O_2) = n(e^-)/4 = Q/4F$

Soit $V(O_2) = QV_m/4F = \mathbf{0,3 \text{ L}}$