
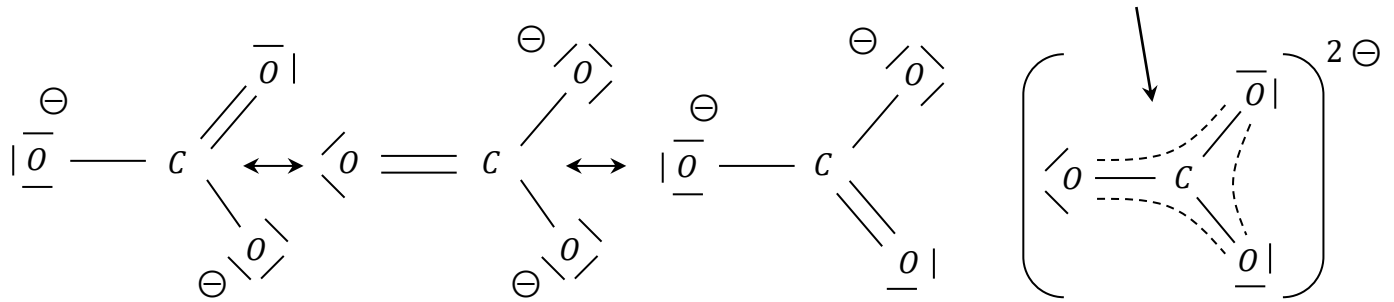


1 & 2)   $Z = 38$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

Pour l'élément situé au-dessus (le calcium), on a  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

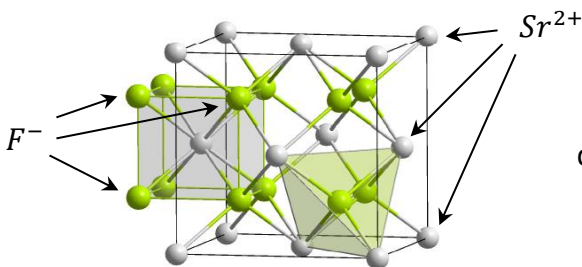
Leurs propriétés sont semblables, notamment leurs degrés d'oxydation (0 & II). La perte des électrons 5s est favorable car l'ion  $Sr^{2+}$  acquiert la structure **du gaz rare le plus proche** (Kr).

3) Trois formes mésomères sont équiprobables. En définitive, l'ion carbonate est symétrique.



4) Une maille CFC abrite **quatre** cations  $Sr^{2+}$ . Par souci de **neutralité** électrique, **huit** anions  $F^-$  occupent tous les sites tétraédriques de cette maille.

5-6) La coordinence des  $F^-$  vis-à-vis des  $Sr^{2+}$  est **4** alors que celle des  $Sr^{2+}$  vis-à-vis des  $F^-$  est **8**.



Il y a tangence sur la demi-diagonale des petits cubes de côté  $a/2$  :  $r_{Sr^{2+}} + r_{F^-} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \rightarrow r_{Sr^{2+}} \sim 1,2 \cdot 10^{-10} m$

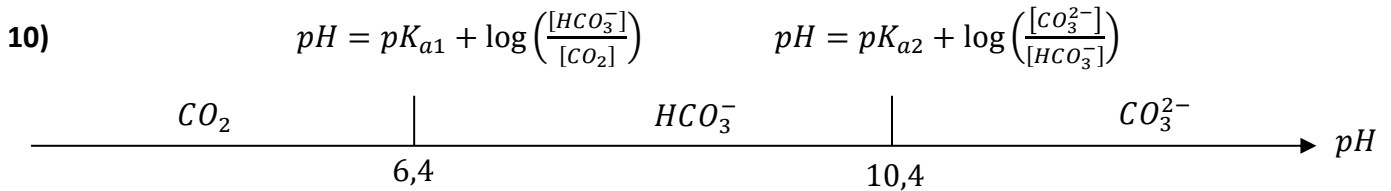
7-9)  ${}^{90}_{38}Sr \rightarrow {}^{90}_{39}Y + e^-$  Notons  $N(t)$  le nombre d'atomes de strontium issus de l'accident de Tchernobyl.

$$\frac{dN}{dt} = -kN(t) \rightarrow N(t) = N_0 \exp(-kt) \quad \text{Avec } k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

En 2016, 30 ans après l'explosion, l'activité était la moitié de celle en 1986, c'est-à-dire 4000 TBq.

[Que signifie temps d'activité ?]. La période radioactive est toujours égale à 30 ans ...

L'activité aura été divisée par  $10^{12}$  lorsque  $N(t_H) = N_0 10^{-12} \rightarrow t_H \sim 39 \tau_{1/2} \sim 1,2 \cdot 10^3 ans$



11)  $K_s(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$  Avec  $\Delta_r G^0(T) = -4 \cdot 10^3 + 187 T$  (J)  $\rightarrow K_s(298 K) \sim e^{-21} \sim 7,6 \cdot 10^{-10}$

12) De façon générale, la solubilité est la somme de toutes les concentrations en élément carbone.

$$s = [Sr^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2] = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}\right) = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{K_e}{[HO^-] K_{a2}} + \frac{K_e^2}{[HO^-]^2 K_{a1} K_{a2}}\right)$$

La solubilité est meilleure en milieu acide, il se produit un effet d'entraînement " $CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_2$ "

Première approche (fausse !) : On néglige le caractère basique des ions  $CO_3^{2-}$  et donc on passe sous silence la réaction  $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^-$ . On se concentre sur  $SrCO_3 \rightleftharpoons Sr^{2+} + CO_3^{2-}$

$$\rightarrow s = [Sr^{2+}] = [CO_3^{2-}] \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{7,6} \cdot 10^{-5} \sim 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ceci est faux car négliger ce caractère basique revient à supposer que le  $pH$  demeure égal à 7.

Or à  $pH = 7$ , c'est l'ion hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  qui est prépondérant ...

Seconde approche plus fine : La mise en solution des ions carbonates élève le  $pH$  mais celui-ci demeure

inférieur à 10,4. La réaction de dissolution est  $SrCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Sr^{2+} + HCO_3^- + HO^-$   $\left(\frac{K_s K_e}{K_{a2}}\right)$

$$s = [Sr^{2+}] = [HCO_3^-] = [HO^-] \quad \text{On néglige } [CO_3^{2-}]$$

$$\rightarrow s^3 = \frac{K_s K_e}{K_{a2}} = 7,6 * 10^{-13,6} \sim 7,6 * 10^{1,4} \cdot 10^{-15} \quad \text{Or } 10^{1,4} \sim e^{3,2} \sim 25$$

$$\text{Donc } s^3 \sim 3,8 * 50 \cdot 10^{-15} \rightarrow s \sim 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad (5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ avec une calculatrice / } pH = 9,8)$$

Troisième approche encore plus fine (trop ?) : Le  $pH$  est trop proche de 10,4 pour pouvoir négliger les ions

$CO_3^{2-}$ , mais on a toujours  $[HCO_3^-] = [HO^-]$ , ce qui permet d'écrire  $\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_e}{K_{a2}} \rightarrow [HCO_3^-] = \sqrt{\frac{K_s K_e}{s K_{a2}}}$

$$\text{Ainsi, } s = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = \frac{K_s}{s} + \sqrt{\frac{K_s K_e}{s K_{a2}}} \rightarrow s^4 - 2K_s s^2 - \frac{K_s K_e}{K_{a2}} s + K_s^2 = 0$$

$$\text{Avec une calculatrice (!) on obtient } s \sim 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad (pH = 9,7)$$

13) La fonction  $K_s(T)$  est très légèrement exothermique, la solubilité **diminue faiblement** si on augmente

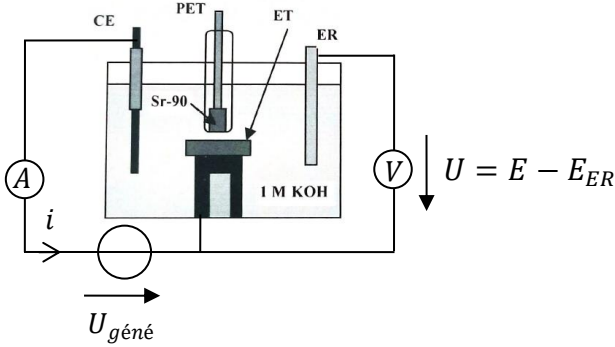
la température. [A titre d'exemple, la relation " $\ln K_s(T_2) = \ln K_s(T_1) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ " appliquée entre

298 K et 348 K donne  $K_s(348 K) = 6,0 \cdot 10^{-10}$  !]

14-16)  $[CO_2] = K_{c0} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$        $K' = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}} = 7,6 \cdot 10^{-6} = \frac{4s'^3}{[CO_2]} \rightarrow s'^3 \sim 50 \cdot 10^{-9} \text{ SI}$

$$\rightarrow s' \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad (pH = 5,8) \quad \text{Le caractère acide de la solution favorise la dissolution.}$$

17) Les abréviations *ET*, *CE* et *ER* désignent respectivement électrode de travail, contre-électrode (nécessaire pour faire circuler un courant) et électrode de référence (potentiel constant).



On fait circuler un courant grâce à un générateur et on relève la valeur de  $i$  avec un ampèremètre ( $i > 0$  vers l'électrode de travail).

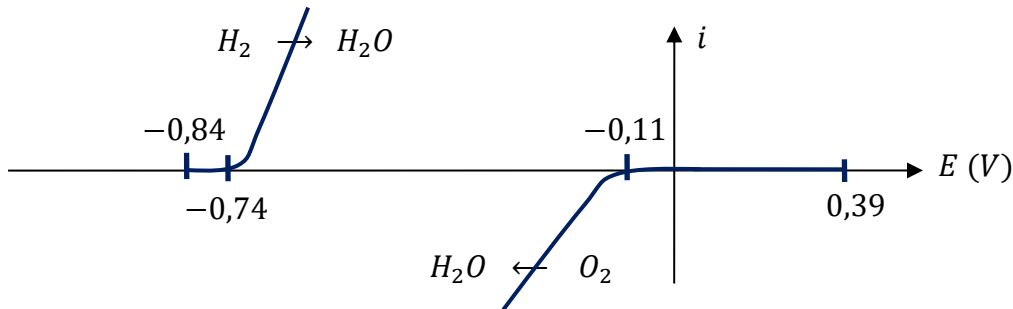
On relève le potentiel  $E$  de l'électrode de travail à partir de la mesure de la tension  $U$  entre les électrodes de référence et de travail.

18) Anode  $H_2 + 2HO^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^-$     Cathode  $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4HO^-$     Bilan  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

19) Le dioxygène (1) est envoyé sur la cathode (b) et le dihydrogène (2) est envoyé sur l'anode (a). L'eau produite (3) est évacuée alors que les ions hydroxydes  $HO^-$  (4) migrent de la cathode à l'anode.

20) Anode  $E_1 = -0,84 V$     Cathode  $E_2 = 0,39 V$     En l'absence d'indication concernant les courbes  $i(E)$  et en examinant les questions suivantes, il semblerait que la force électromotrice théorique de la pile soit la différence des potentiels de Nernst ! Elle vaut donc **1,23 V**.  
En réalité, **les surtensions** liées à la cinétique des réactions font baisser cette valeur.

21) [On suppose que les électrodes sont en platine et que les surtensions données sont à courant nul !]



22) La tension à vide vaut en réalité **0,63 V**. Cela peut sembler faible mais l'association en série de plusieurs cellules identiques multipliera cette tension.

La tension délivrée en mode de fonctionnement sera encore plus faible à cause des surtensions plus fortes et de la chute ohmique due à la résistance interne à la pile.

23) La charge délivrée vaut environ  $5,0 \cdot 10^3 C$ , ce qui correspond à  $5,2 \cdot 10^{-2} mol$  d'électrons. Le nombre de mole de dioxygène nécessaire est théoriquement quatre fois plus faible ( $1,3 \cdot 10^{-2} mol$ ).

Attention ! La notion de rendement pour une pile ne correspond pas à celle d'une électrolyse. En effet ici, le rendement est égal au rapport  $\frac{\text{nombre de } O_2 \text{ utiles}}{\text{nombre total de } O_2}$  (fuite, autre réaction ... il n'y a qu'un type d'électrons !)

alors que pour une électrolyse, le rendement est  $\frac{\text{nombre d'électrons utiles}}{\text{nombre total d'électrons}}$  (réaction électrochimique parasite)

Finalement  $n_{O_2} = 2 * 1,3 \cdot 10^{-2} mol = 2,6 \cdot 10^{-2} mol \rightarrow V_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{P_{O_2}} = \mathbf{0,65 L}$

Remarque : Pour une électrolyse, la quantité réelle de **produit formé est toujours inférieure** à celle prévue dans un cadre idéal avec un rendement de 100 %.

Pour une pile, la quantité réelle de **réactif consommé est toujours supérieure** à celle prévue dans un cadre idéal avec un rendement de 100 %.