



**Année scolaire
2010/2011**

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°9

- ❖ Durée de l'épreuve : 2 heures
- ❖ Usage des calculatrices : autorisé
- ❖ Quelques constantes fondamentales :
 - Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C
 - Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s
 - Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8$ m·s⁻¹
 - Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹
 - Constante des gaz parfaits : $R = 8,31$ J·K⁻¹·mol⁻¹

Partie I : Spectroscopie de l'atome d'hydrogène

L'existence du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène a été observée expérimentalement bien avant que la théorie quantique n'en propose une interprétation.

Les longueurs d'onde des diverses raies sont empiriquement reliées par la relation de Balmer-Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

... où R_H est une constante appelée constante de Rydberg, et n et p des entiers tels que $0 < n < p$.

- 1) Décrire un dispositif expérimental permettant d'observer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.
- 2) Quel propriété importante concernant l'énergie de l'électron est révélée par l'existence d'un spectre de raies plutôt que d'un spectre continu ?
- 3) Rappeler la formule donnant, en électronvolts, l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène dans une orbitale atomique de nombre quantique principal n .
- 4) À partir de la formule précédente, retrouver la formule de Balmer-Ritz. Calculer numériquement la constante de Rydberg R_H .
- 5) L'observation minutieuse des raies du spectre laisse apparaître une organisation en séries. Rappeler la définition d'une série de raies.

La série de Lyman est la seule série de raies intégralement située dans l'ultraviolet.

La série de Balmer est une série de raies comportant quatre raies dans le domaine du visible, et le reste dans l'ultraviolet proche.

Toutes les autres séries de raies sont situées dans l'infrarouge.

- 6) Dédurre de ces renseignements à quelles transitions énergétiques correspondent les raies de la série de Lyman. Calculer les longueurs d'onde extrema λ_{min} et λ_{max} de cette série.
- 7) Dédurre ensuite à quelles transitions correspondent les raies de la série de Balmer, et notamment les quatre raies du domaine visible. Calculer les longueurs d'onde de ces quatre raies et en déduire la couleur perçue par un observateur qui regarde à l'œil nu la lumière émise par le dispositif décrit en 1).

Partie II : Calcul d'une enthalpie réticulaire

- 1) Qu'appelle-t-on enthalpie réticulaire standard du cristal d'oxyde de magnésium MgO à $T = 0$ K, grandeur notée $\Delta_{ret}H^0_{(0\text{ K})}$?
- 2) D'après la loi de Kirchhoff et en utilisant les capacités calorifiques nécessaires, exprimer cette même grandeur $\Delta_{ret}H^0_{(T)}$ à une température T .
- 3) En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?

Dans la question suivante, on ne se préoccupe plus de l'influence de la température et on note simplement $\Delta_{ret}H^0$ l'enthalpie réticulaire de MgO.

- 4) Déterminer l'enthalpie réticulaire du cristal d'oxyde de magnésium MgO à partir des données ci-dessous.

Données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$:
 - de Mg_{gaz} : 147,1
 - de O_{gaz} : 249,2
 - de MgO_s : -601,6
- Enthalpies standard d'ionisation $\Delta_{ion} H^0$:
 - Mg : 737,7
 - Mg^+ : 1450,7
- Affinité électronique :
 - O : 141
 - O^- : -851

Partie III : Zircon et zirconium

Le zircon est un minéral commun de composition chimique nominale ZrSiO_4 , qui cristallise le plus souvent lors de la formation des roches terrestres, à partir d'un liquide silicaté à haute température. Principal minerai de zirconium, le zircon présente quelques propriétés remarquables, qui en font un minéral particulièrement utile en géologie.

Structure du zircon

Le zircon cristallise dans le système quadratique, c'est-à-dire que la maille est un parallélépipède rectangle à base carrée. On donne $a = b = 6,6 \cdot 10^{-10}$ m et $c = 6,0 \cdot 10^{-10}$ m. La population de la maille est de 4 unités formulaires ZrSiO_4 .

- 1) Donner la structure électronique dans l'état fondamental des atomes Zr et Si. Énoncer les règles utilisées. ($Z_{\text{Zr}} = 40$ et $Z_{\text{Si}} = 14$).
- 2) Les charges formelles des ions dans le zircon sont respectivement -2, +4 et +4 pour l'oxygène, le silicium et le zirconium. Expliquer pourquoi ces états de valence sont favorisés.
- 3) Définir le rayon ionique.
- 4) Dans le zircon les distances Zr - O et Si - O sont respectivement $d(\text{Zr} - \text{O}) = 2,2 \cdot 10^{-10}$ m et $d(\text{Si} - \text{O}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ m. Le rayon ionique de l'ion Zr^{4+} est de $0,85 \cdot 10^{-10}$ m. Calculer le rayon ionique de l'ion Si^{4+} . La coordinence du silicium dans le zircon est de 4 : qu'est-ce que cela signifie ?
- 5) Rappeler ce qu'est un réseau cristallin. Définir ses éléments constitutifs (nœud, maille).

- 6) La maille conventionnelle du zircon est centrée. Qu'est-ce que cela signifie ? Combien de nœuds cette maille contient-elle ?
- 7) Les minéraux « lourds » dont la densité est supérieure à celle du quartz (SiO_2 , densité 2,65) se concentrent naturellement sur certaines plages, formant des gisements exploitables (« placers »). Est-ce le cas du zircon ? ($M_{\text{Zr}} = 91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Si}} = 28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Incorporation d'impuretés dans les zircons naturels

Le zircon, comme les autres minéraux naturels, est susceptible d'incorporer lors de sa cristallisation des cations en faibles concentrations qui fournissent des informations sur le milieu de croissance et l'histoire géologique du minéral. Ces cations vont occuper un site cristallographique de la structure hôte en se substituant à un de ses cations majeurs (Zr^{4+} ou Si^{4+} dans le cas du zircon). Leur incorporation peut être modélisée à l'aide d'un coefficient de partage D_i défini comme le rapport entre la concentration de l'élément i dans le minéral et celle dans le milieu de croissance, en considérant que le solide et le liquide sont en équilibre thermodynamique. Ces concentrations sont exprimées en mg/kg.

Pour une série d'ions de même charge, leurs coefficients de partage sont modélisés par la relation suivante :

$$D_i = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\pi N_a E_m r_0 (r_i - r_0)^2}{RT}\right)$$

où r_0 correspond au rayon ionique optimal du site, D_0 est le coefficient de partage maximal, E_m est le module d'Young du minéral (E_m est proportionnel à l'inverse de la compressibilité, pour le zircon on prendra $E_m = 2 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$), N_a le nombre d'Avogadro, r_i le rayon ionique du cation en trace, R la constante des gaz parfaits et T la température.

- 8) Montrer que l'argument de l'exponentielle est bien sans dimension.
- 9) Les cations susceptibles de s'incorporer de façon significative dans la structure du zircon sont notamment les cations tétravalents tels que :
 Hf^{4+} ($r = 0,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) ; U^{4+} ($r = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) ; Th^{4+} ($r = 1,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
 Vont-ils se substituer plus facilement au silicium ou au zirconium ? Justifier votre réponse sans calcul. Classer les trois ions en fonction de la facilité avec laquelle ils s'incorporent au zircon
- 10) En considérant que $D_0 = 3000$ et $r_0 = 0,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, calculer le coefficient de partage de l'uranium tétravalent à 930°C . L'uranium tétravalent aura-t-il tendance à se concentrer dans le zircon ou dans le milieu de croissance ? En considérant qu'un liquide silicaté naturel typique contient environ $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ d'uranium sous forme tétravalente, quelle sera la concentration en uranium d'un zircon en équilibre avec ce liquide ?

Désintégrations radioactives de l'uranium et datation du zircon

Lors de sa croissance, le zircon incorpore de l'uranium. Celui-ci possède naturellement deux isotopes (^{238}U et ^{235}U). Les chaînes de décroissance radioactive de ces différents isotopes conduisent respectivement à la formation de ^{206}Pb et de ^{207}Pb .

- 11) Rappeler ce qu'est un isotope. Quel est l'ordre d'une décroissance radioactive ? Dans ce cas, la constante de vitesse λ dépend-elle de la température ?
- 12) Écrire l'équation décrivant l'évolution du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ des abondances en ^{235}U et ^{238}U en fonction du temps et des constantes de vitesse respectives λ_{235} et λ_{238} . Actuellement, le rapport des abondances entre isotopes 235 et 238 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) est d'environ 10^{-2} . Montrer qu'il y a deux milliards d'années, de l'uranium enrichi ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} > 3\%$) était naturellement disponible ($\lambda_{235} = 0,98 \cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$, $\lambda_{238} = 0,14 \cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$).
- 13) En considérant que la concentration initiale en plomb du zircon est nulle, exprimer l'évolution du rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des concentrations en ^{207}Pb et ^{206}Pb dans un grain de zircon en fonction du temps. On considérera ce grain comme un système fermé.

- 14) Connaissant la composition isotopique actuelle de l'uranium et les constantes de vitesses de désintégration radioactives de l'uranium 235 et 238, montrer qu'une mesure de la composition isotopique du plomb actuellement présent dans ce grain de zircon permet de déterminer l'intervalle de temps entre sa formation et la période actuelle, c'est-à-dire de dater le minéral.

Amorphisation du zircon par auto-irradiation: aspects thermodynamiques

En raison des désintégrations radioactives de l'uranium U et du thorium Th piégés dans sa structure, le zircon est soumis à une irradiation interne permanente qui est susceptible de conduire à son amorphisation. Ce processus est analogue à celui que subirait une matrice de stockage de déchets nucléaires et fait donc l'objet de nombreuses études.

La dose d'irradiation reçue par le zircon s'exprime généralement en nombre de désintégrations alpha par mg. Elle est fonction du temps et de la concentration initiale en U et Th du zircon. L'amorphisation du zircon est donc progressive et la plupart des échantillons naturels contiennent une certaine fraction de matériau amorphe. On s'intéresse ici à la variation d'enthalpie correspondant à l'amorphisation du zircon à température ambiante.

- 15) Définir ce qu'est un solide amorphe et citer un exemple courant de solide amorphe.
- 16) Définir l'enthalpie d'un système. Montrer qu'à pression constante, une mesure calorimétrique correspond à une mesure de variation d'enthalpie.

On réalise l'expérience suivante : sur quatre échantillons naturels notés A,B,C,D, constitués chacun d'une mole de zircon, ayant été exposés à des doses variables d'irradiation, on mesure la variation d'enthalpie de l'échantillon lors de sa chute dans un calorimètre placé à 1000°C. L'échantillon est initialement à température ambiante (23°C). L'expérience est réalisée deux fois de suite sur le même échantillon et les valeurs obtenues sont notées ΔH_1 et ΔH_2 (Tableau). La précision sur la valeur mesurée est de ± 4 kJ. Une analyse des échantillons par diffraction des rayons X après expérience montre qu'ils sont tous totalement cristallins : la chute dans le calorimètre provoque donc la recristallisation de l'échantillon.

Éch.	dose (désintégrations alpha/mg)	fraction amorphe x_a (%)	ΔH_1 (kJ)	ΔH_2 (kJ)
A	$0,06 \times 10^{15}$	0	129,4	128,1
B	$2,1 \times 10^{15}$	40	94,1	126,2
C	4×10^{15}	65	72,6	125,6
D	$5,8 \times 10^{15}$	75	64,2	126,6

- 17) Écrire le cycle enthalpique correspondant à l'expérience réalisée. À quelle partie du cycle correspond la variation d'enthalpie mesurée lors de la deuxième série de mesures (ΔH_2) ? Quelle grandeur caractéristique du zircon permet-elle de déterminer ?
- 18) Montrer que cette expérience permet de déterminer la différence d'enthalpie entre un zircon partiellement amorphe et un zircon cristallin à température ambiante. Calculer l'enthalpie d'amorphisation $\Delta_{am}H^0$ (enthalpie de la réaction de passage de l'état cristallin à l'état amorphe) du zircon à température ambiante (on pourra s'appuyer sur un graphique). La recristallisation du zircon est-elle une réaction endothermique ou exothermique?