

PHYSIQUE-CHIMIE
RÉSOLUTION DE PROBLÈME
Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 13 pages numérotées de 1 à 13.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les atomes qui ont le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons sont appelés isotopes. Ils ont presque les mêmes propriétés chimiques mais pas la même masse et donc des propriétés physiques différentes. Il existe des isotopes stables et d'autres instables qui sont dits radioactifs.

Ce problème va aborder différentes utilisations des isotopes dans quatre parties indépendantes :

Partie A : Spectrométrie de masse à temps de vol. Composition isotopique du chlore naturel

Principe de la spectrométrie de masse à temps de vol

Exploitation du spectre de masse du dichlore

Partie B : Radiochronomètre uranium – plomb

Partie C : Utilisation du carbone 11 comme radiotraceur

Synthèse de l'Ibrutinib marqué

Préparation du monoxyde de carbone marqué

Partie D : Enfouissement des déchets radioactifs

Les parties A et C sont composées de deux parties indépendantes.

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : Spectrométrie de masse à temps de vol. Composition isotopique du chlore naturel

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse qui permet la détermination de la masse moléculaire des composés analysés, ainsi que leur identification et leur quantification. C'est une technique fréquemment utilisée dans de nombreux domaines de recherche fondamentale, en pharmacologie, en médecine légale, etc. L'objectif de cette partie est d'étudier le mouvement des ions dans l'analyseur d'un spectromètre de masse à temps de vol, puis d'exploiter le spectre de masse du dichlore naturel pour en déduire sa composition isotopique.

Principe de la spectrométrie de masse à temps de vol

Dans un spectromètre à temps de vol (figure 1), les molécules de l'échantillon à analyser sont ionisées avant d'être introduites (au point I) dans la zone d'accélération où règne un champ électrostatique uniforme $\vec{E}$. Une fois accélérées, elles pénètrent (au point O) dans une zone de vol où ne règne aucun champ électrique. L'entrée dans cette seconde zone déclenche un chronomètre qui permet de mesurer le temps de vol des particules jusqu'au détecteur (point F). Ce dernier permet, via la mesure de l'intensité du courant électrique, de déterminer le nombre d'ions collectés.

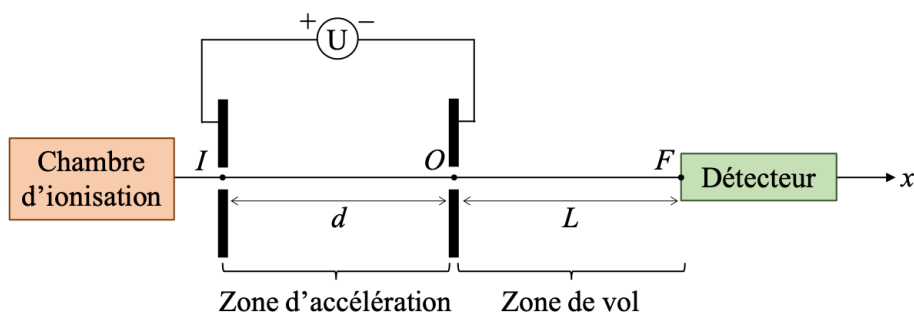


Figure 1 : Schéma de l'analyseur d'un spectromètre de masse à temps de vol

On étudie le mouvement d'une particule assimilée à un point matériel M de masse m et de charge q positive dans le référentiel lié au spectromètre supposé galiléen. On considère que la particule est introduite dans l'analyseur au point I sans vitesse initiale.

A1. Énoncer le principe d'inertie et définir un référentiel galiléen.

Dans un premier temps, on s'intéresse au mouvement de la particule dans la zone d'accélération. Le champ électrique qui y règne est créé par deux armatures planes séparées d'une distance d et soumises à une différence de potentielle positive $U = V_+ - V_-$. On néglige le poids de la particule devant la force électrique qu'elle subit.

A2. Choisir, en justifiant, l'expression du champ électrostatique parmi les propositions

$$\vec{E} = \frac{U}{d} \vec{u}_x \quad \text{et} \quad \vec{E} = -\frac{U}{d} \vec{u}_x.$$

A3. En déduire l'expression de la force électrique $\vec{F}_e$ s'exerçant sur la particule, puis l'expression du travail W de cette force entre les points I et O .

A4. Exploiter le théorème de l'énergie cinétique pour montrer que la vitesse v_O avec laquelle la particule arrive au point O est

$$v_O = \sqrt{\frac{2qU}{m}}.$$

On souhaite maintenant modéliser le mouvement de la particule dans la zone de vol de longueur L où l'on considère qu'il ne règne ni champ électrique, ni champ de pesanteur. On repère sa position par l'abscisse $x(t)$, l'origine des temps étant choisi quand l'ion est au point O avec la vitesse initiale v_O .

A5. Appliquer le principe fondamental de la dynamique au mouvement de la particule pour établir l'équation horaire de sa vitesse $v(t)$, puis celle de sa position $x(t)$.

A6. En déduire l'expression de l'instant t_f auquel la particule arrive au niveau du détecteur en $x = L$ en fonction de U , d , q et m .

A7. Expliquer, notamment à partir de la réponse donnée à la question précédente, le principe de fonctionnement d'un spectromètre à temps de vol pour l'identification des isotopes présents dans un échantillon.

Exploitation du spectre de masse du dichlore

À l'état naturel, il existe deux isotopes stables du chlore, le chlore 35 et le chlore 37.

A8. Donner la composition du noyau de chlore 35 ainsi que celle du chlore 37.

On donne sur la figure 2 le spectre de masse de la molécule de dichlore naturelle.

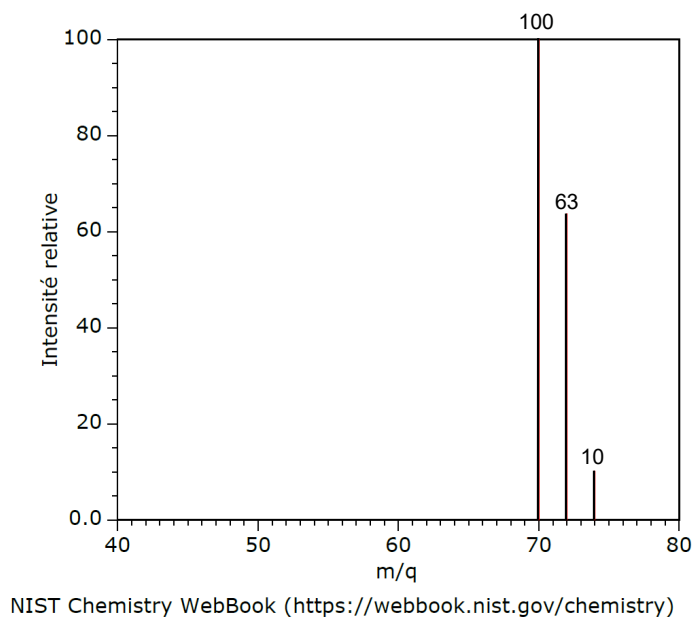


Figure 2 : Spectre de masse de la molécule de dichlore naturelle

A9. Justifier la présence de trois pics.

A10. Dédurre des valeurs des intensités relatives des pics la composition isotopique du chlore naturel.

A11. Commenter la valeur de la masse molaire du chlore naturel de $35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ disponible dans les tables.

Données utiles à la partie A :

Numéro atomique :

$$Z(\text{Cl}) = 17$$

Masse molaire :

$$M(^{35}\text{Cl}) = 35,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(^{37}\text{Cl}) = 37,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Partie B : Radiochronomètre uranium – plomb

Certains isotopes sont dits instables ou radioactifs : ils se désintègrent au cours du temps en d'autres éléments.

Il est possible de dater des roches et des fossiles en analysant leur composition en isotopes radioactifs.

Dans cette partie, on s'intéresse au zircon qui est un silicate de zirconium de formule ZrSiO_4 . Le silicate de zirconium est un solide ionique constitué d'ions Zr^{4+} et d'ions silicate SiO_4^{4-} .

Lors de sa formation, le zircon peut intégrer certaines impuretés comme des atomes d'uranium U.

L'uranium naturel est constitué de deux isotopes, l'uranium 235 et l'uranium 238.

On fera l'hypothèse que le système est fermé, c'est-à-dire qu'après la formation du zircon il n'y a eu ni fuite, ni apport d'uranium.

Chaque isotope se désintègre par étapes successives et est à l'origine de familles radioactives dont le dernier isotope stable est un isotope du plomb, ainsi ^{235}U donne ^{207}Pb et ^{238}U donne ^{206}Pb .

Tout se passe comme s'il ne produisait qu'une seule réaction directe de désintégration pour chaque isotope :

$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ avec une constante de vitesse k_{235} ,

$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ avec une constante de vitesse k_{238} .

B1. La configuration électronique de l'atome de zirconium dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$. En déduire la position de l'élément zirconium dans la classification périodique et justifier la stabilité du nombre d'oxydation +IV pour l'ion zirconium.

B2. Le silicium Si étant dans la même famille que le carbone, en déduire son nombre d'électrons de valence. Écrire un schéma de Lewis pour l'ion moléculaire SiO_4^{4-} où le silicium est l'atome central.

B3. À l'aide du modèle VSEPR, représenter l'ion moléculaire SiO_4^{4-} et nommer sa géométrie.

On modélise une désintégration radioactive par un acte élémentaire de type $A \rightarrow B$ avec une constante de vitesse k .

B4. Donner l'expression de la vitesse de disparition de A.

B5. Établir l'expression de la concentration de A en fonction du temps, en notant $[A]_0$ la concentration de A à l'état initial.

B6. Exprimer le temps de demi-réaction ou temps de demi-vie $t_{1/2}$ en fonction de k .

Les temps de demi-vie respectivement de l'uranium 235 et de l'uranium 238 sont 704 Ma et 4,47 Ga.

On indique que Ma signifie méga-année ($1 \text{ Ma} = 10^6 \text{ a}$), Ga signifie giga-année ($1 \text{ Ga} = 10^9 \text{ a}$).

B7. Calculer numériquement les deux constantes de vitesse notées k_{235} et k_{238} en prenant l'année comme unité de temps.

B8. À partir de l'expression établie en **B5**, exprimer t en fonction de $[A]$ et expliquer pourquoi la mesure de $[A]$ à un instant t ne permet pas de dater un échantillon.

B9. Indiquer la relation entre $[B]$, $[A]$ et $[A]_0$ respectivement la concentration de B à un instant t , la concentration de A à un instant t et la concentration de A initiale. En déduire l'expression de $[B]/[A]$ sous la forme $(\exp(a.t) - b)$, a et b étant deux constantes dont on donnera l'expression. Expliquer alors l'intérêt que présente la mesure du rapport $[B]/[A]$ par rapport à la mesure de $[A]$.

On donne deux roches avec les mesures des rapports isotopiques dans le tableau 1.

	zircon n°1	zircon n°2
$[^{206}\text{Pb}]/[^{238}\text{U}]$	0,965	0,797
$[^{207}\text{Pb}]/[^{235}\text{U}]$	71,9	58,8

Tableau 1 : Analyse de deux roches contenant du zircon

B10. Indiquer pour laquelle de ces deux roches l'hypothèse d'un système fermé n'est pas valable. Calculer l'âge de l'autre roche.

Données utiles à la partie B :

Numéro atomique :

$$Z(\text{C}) = 6$$

$$Z(\text{O}) = 8$$

Partie C : Utilisation du carbone 11 comme radiotraceur

Synthèse de l'Ibrutinib marqué

Un radiotraceur est une molécule dans laquelle un atome stable a été remplacé par un isotope radioactif.

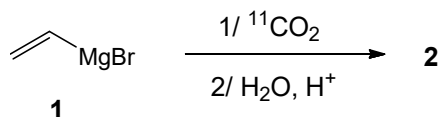
Cette molécule est ensuite introduite dans le corps humain et métabolisée par un organe cible. Il est alors possible, avec des détecteurs particuliers sensibles au rayonnement émis par le radiotraceur, de suivre cette molécule dans l'organisme.

On s'intéresse dans cette partie au carbone 11 qui est un isotope radioactif du carbone. Le carbone 11 possède un temps de demi-vie de 20 min, ce qui est relativement court.

Il est formé dans un cyclotron puis combiné avec le dioxygène de l'air pour former du dioxyde de carbone $^{11}\text{CO}_2$.

Il est possible d'intégrer le ^{11}C dans une molécule organique en utilisant le $^{11}\text{CO}_2$ comme réactif. En 2016, Shao et son équipe ont réalisé la synthèse de l'Ibrutinib marqué au ^{11}C . Cette molécule est un médicament utilisé contre certains types de cancer.

L'étape permettant d'introduire le ^{11}C dans la molécule organique est la suivante :



C1. Proposer une synthèse de **1** en une étape en indiquant les réactifs utilisés.

C2. Voici quelques solvants courants :

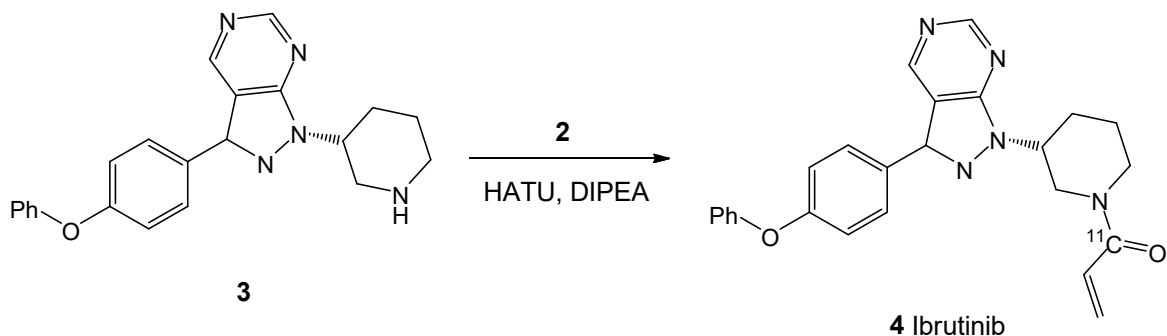
- éthanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)
- diéthyléther ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$)
- pentane ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

Indiquer parmi ces solvants lequel est utilisable pour la synthèse de **1**. Justifier votre réponse.

C3. Lors de cette synthèse, le solvant doit être anhydre. Préciser ce que cela signifie et illustrer par une équation bilan ce qui se produirait si ce n'était pas le cas.

C4. Donner la formule topologique de **2** et écrire le mécanisme de formation de **2** à partir de **1**.

Shao et son équipe réalisent ensuite l'étape suivante :

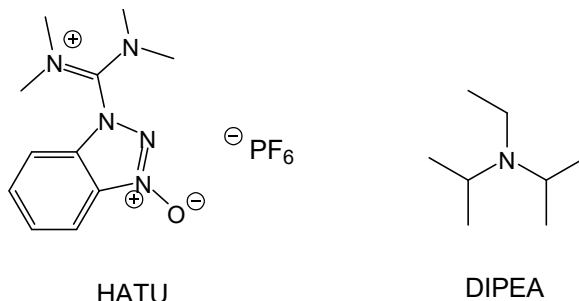


C5. Donner le nom du groupe fonctionnel créé dans la molécule **4**.

C6. Les molécules **2** et **3** seules, ne peuvent pas donner **4**. Proposer une explication.

C7. Donner des conditions qui permettent de réaliser cette réaction.

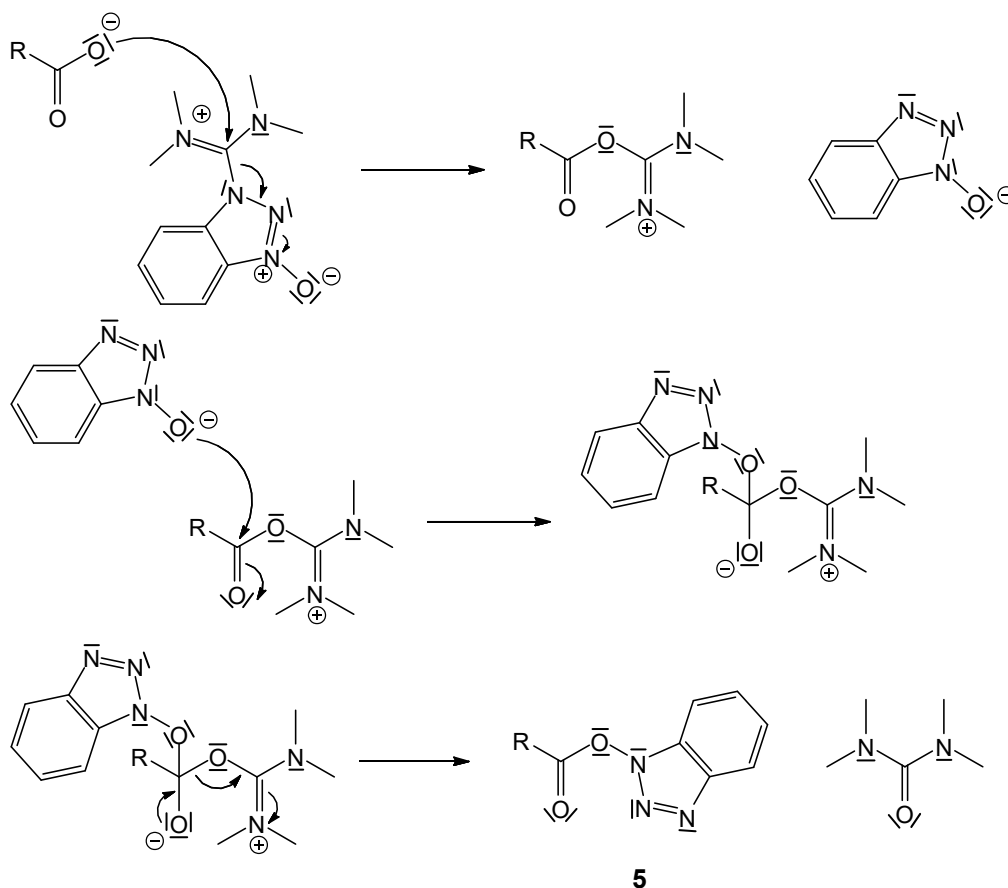
Shao et son équipe utilise le HATU en présence de DIPEA afin de réaliser la réaction. Cette méthode a été développée en 1993 par Carpino. Elle présente l'avantage de nécessiter des conditions très douces, puisque la réaction a lieu à température ambiante et sans précautions particulières.



La première étape consiste en une réaction entre **2** et la DIPEA.

C8. Indiquer la nature de cette réaction, écrire l'équation bilan et calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction.

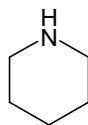
Il se produit ensuite la suite de réactions :



Le composé **3** réagit ensuite avec **5** pour former l'Ibrutinib **4**.

C9. Indiquer l'intérêt de former le composé **5**.

C10. Proposer un mécanisme pour la formation de **4**. La molécule **3** sera simplifiée en pipéridine.



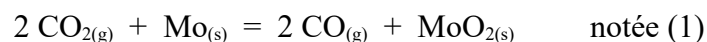
pipéridine

C11. Lors du mécanisme complet de passage de **3** à **4**, on peut remarquer que la DIPEA et **3** sont deux fois en concurrence. Indiquer lors de quelles étapes et justifier le choix de la DIPEA.

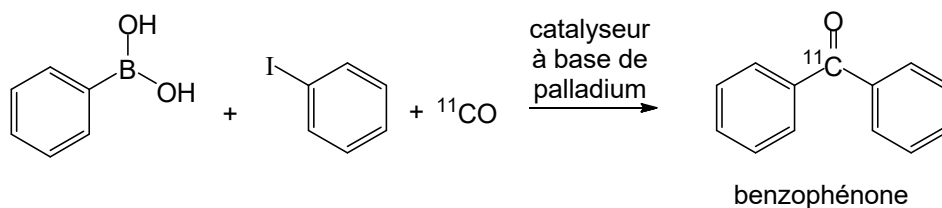
Préparation du monoxyde de carbone marqué

Afin d'incorporer le ^{11}C dans une molécule organique, une autre voie très intéressante consiste à former du monoxyde de carbone ^{11}CO à partir de $^{11}\text{CO}_2$.

En 1997, Zeisler et son équipe ont mis au point une méthode de réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone sur une colonne chargée en molybdène et chauffée à 850 °C. La réaction se produisant est la suivante :



Le monoxyde de carbone ainsi généré peut par exemple être introduit dans la molécule de benzophénone selon la réaction suivante :



C12. Calculer l'enthalpie standard de réaction de (1) à 298 K et commenter son signe.

C13. Calculer l'entropie standard de réaction de (1) à 298 K.

C14. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction de (1) à 850 °C dans le cadre de l'approximation d'Ellingham que l'on précisera.

C15. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de (1) à 850 °C, notée K°_1 .

C16. Exprimer en fonction de K°_1 le rapport entre la pression partielle en CO et celle en CO_2 en sortie de la colonne dans le cas où l'équilibre est atteint.

C17. Calculer le taux de conversion noté α et défini comme le rapport entre la quantité de CO_2 ayant réagi sur la quantité de CO_2 introduite.

C18. Rappeler la loi de Van't Hoff. Afin d'augmenter le taux de conversion, prévoir s'il faut se placer à haute ou basse température. Commenter le choix de la température de travail.

C19. Prévoir l'influence de la pression sur le sens d'évolution de la transformation étudiée.

La colonne utilisée contient 70 g de molybdène et fonctionne en continu.

C20. Calculer la quantité de matière de monoxyde de carbone qu'il a été possible de générer quand la colonne ne contient plus de molybdène.

Données utiles à la partie C :

Espèce chimique	Mo _(s)	MoO _{2(s)}	CO _(g)	CO _{2(g)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	0	-588,9	-110,5	-393,5
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	28,7	46,3	197,7	213,8

Masse molaire :

$$M(\text{Mo}) : 95,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conversion d'unités :

$$T (\text{K}) = 273 + T (^\circ\text{C})$$

Constante des gaz parfaits :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constantes d'acidité à 298 K :

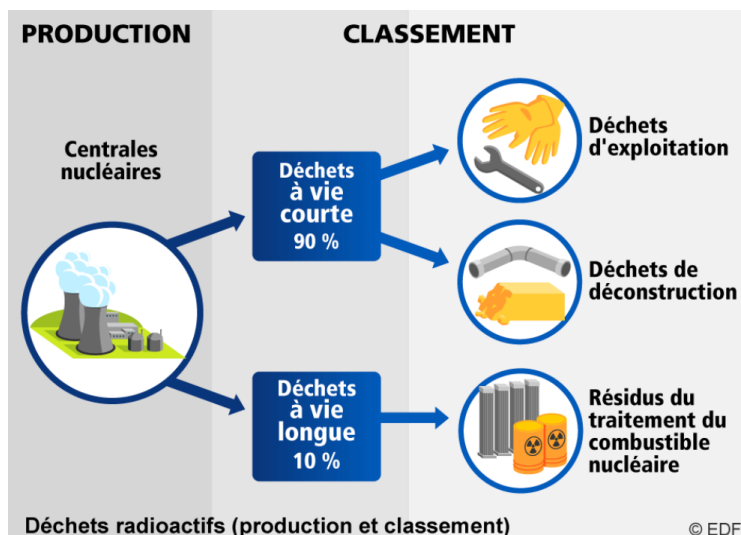
$$\begin{array}{ll} \text{RCOOH} / \text{RCOO}^- & \text{p}K_a = 4,5 \\ \text{R}_3\text{NH}^+ / \text{R}_3\text{N} & \text{p}K_a = 10,0 \end{array}$$

Partie D : Enfouissement des déchets radioactifs

Un des enjeux majeurs pour les générations futures réside dans le traitement des déchets produits par l'industrie nucléaire.

Document 1 – Les déchets radioactifs

L'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) distingue - en fonction de leur niveau de radioactivité et de leur durée de vie - deux familles de déchets nucléaires : les déchets « à vie courte » et les déchets « à vie longue ».



- Les déchets « à vie courte » :
 - proviennent de l'exploitation, de la maintenance et la déconstruction des centrales nucléaires (filtres, pièces usagées, outillage, gravats) ;
 - sont compactés dans des fûts en acier ou en béton pour être transportés et stockés dans des cellules de béton au centre de stockage de l'Andra à Soulaïnes ou à Morvilliers dans l'Aube ;
 - représentent 90 % du volume total des déchets radioactifs et contiennent 0,1 % de la radioactivité totale ;
 - perdent la moitié de leur radioactivité sur des durées inférieures ou égales à 31 ans, ce qui les rend presque complètement inactifs au bout de 300 ans.
- Les déchets dits « à vie longue » :
 - sont principalement issus du traitement du combustible nucléaire usé ;
 - sont transportés puis traités à l'usine AREVA de La Hague où 95 % sont recyclés sous la forme de nouveau combustible utilisable dans les centrales ou de matières valorisables et où 5 % sont transformés en déchets vitrifiés et entreposés à La Hague, on les appelle les déchets ultimes ;
 - représentent 10 % du stock total de déchets radioactifs et concentrent 99,9 % de la radioactivité totale ; perdent leur radioactivité sur des durées supérieures à 31 ans et demeurent actifs pendant plus de 300 ans voire des milliers d'années pour les plus radioactifs.

Source : EDF

Un mode de stockage réversible consiste à enfouir en profondeur les déchets nucléaires sous une couche d'argile. Selon les connaissances actuelles, ce mode de stockage est considéré comme le plus sûr pour de longues durées de stockage. Les entités radioactives enfouies peuvent migrer par diffusion à travers l'argile et atteindre la surface. Cette partie propose d'étudier un modèle simple de migration afin d'interpréter les profondeurs de stockage des déchets en fonction de leur durée de vie.

On se place dans le cadre du modèle suivant. Les entités radioactives sont enfouies en $z = -H$. On se place dans le cadre du régime stationnaire où la densité volumique d'entités radioactives à l'altitude z (pour $-H \leq z \leq 0$), notée $n(z)$, est indépendante du temps. En $z = -H$, la densité volumique, supposée constante, est notée n_0 ($n_0 > 0$) ; en $z = 0$, à la surface terrestre, on suppose qu'elle garde une valeur nulle : $n(z = 0) = 0$.

On suppose que la migration diffusive des entités radioactives peut être décrite à l'aide de la loi de Fick. Leur flux à travers la surface S d'altitude z et qui admet le vecteur unitaire $\vec{u}_z$ comme vecteur normal, s'écrit alors :

$$\Phi(z) = -D S \frac{\partial n(z)}{\partial z},$$

où D est une constante appelée *coefficient de diffusion*. Le flux $\Phi(z)$ représente le nombre d'entités radioactives qui traversent la surface S par unité de temps, dans le sens du vecteur unitaire ascendant $\vec{u}_z$. La figure suivante précise la géométrie du modèle étudié.

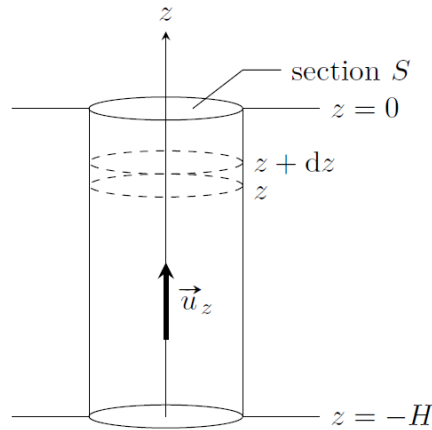


Figure 3 : Géométrie du modèle étudié

D1. Expliquer qualitativement pourquoi il peut apparaître un flux diffusif d'entités radioactives entre la profondeur d'enfouissement et la surface terrestre.

D2. Donner l'unité dans le système international de la densité volumique d'entités radioactives $n(z)$ et du flux $\Phi(z)$. En déduire l'unité du coefficient de diffusion D dans le système international.

On considère le volume d'argile, de section S , contenu entre les altitudes z et $z + dz$ (voir figure 3 où les deux faces de ce volume en z et $z + dz$ sont délimitées en tirets). On souhaite établir le bilan des entités radioactives contenues dans ce volume entre les instants t et $t + dt$.

D3. Exprimer la quantité $\delta_e N$ d'entités radioactives qui entrent dans ce volume à l'altitude z à travers la surface S entre les instants t et $t + dt$ en faisant intervenir le flux $\Phi(z, t)$ et la durée infinitésimale dt .

D4. Exprimer la quantité $\delta_s N$ d'entités radioactives qui sortent de ce volume à l'altitude $z + dz$ à travers la surface S entre les instants t et $t + dt$ en faisant intervenir le flux $\Phi(z + dz, t)$ et la durée infinitésimale dt .

D5. Écrire le bilan d'entités radioactives contenues dans le volume considéré entre les instants t et $t + dt$ et montrer que le flux $\Phi(z)$ ne dépend pas de z . On choisit alors de le noter Φ .

D6. Compte tenu des conditions aux limites $n(z = -H) = n_0$ et $n(z = 0) = 0$, en déduire que la forme mathématique acceptable de $n(z)$ pour $-H \leq z \leq 0$, en régime stationnaire, est

$$n(z) = -n_0 \frac{z}{H}.$$

D7. En déduire l'expression du flux Φ en fonction de D , S , n_0 et H .

La quantité totale d'entités radioactives contenues dans le cylindre d'axe (Oz) , de section S et compris entre $z = -H$ et $z = 0$ (voir figure 3), s'écrit

$$N = \frac{1}{2} n_0 S H.$$

D8. Donner l'unité, dans le système international, de la quantité τ telle que

$$\Phi = \frac{N}{\tau}.$$

D9. Donner une interprétation physique possible pour la quantité τ .

D10. En déduire l'expression de τ en fonction de D , H et de constantes numériques.

Sur le site internet de l'agence nationale de gestion des déchets radioactifs (ANDRA), il est indiqué que le stockage s'effectue soit à faible profondeur (entre 15 et 200 m de profondeur) pour les déchets « à vie courte » ou en profondeur importante (500 m) pour les déchets « à vie longue ».

D11. On donne $D \approx 1 \times 10^{-11}$ SI. Calculer la valeur de τ pour $H = 50$ m et $H = 500$ m et l'exprimer en années.

D12. Interpréter les valeurs obtenues au regard du document 1.

D13. Le modèle retenu s'appuie sur l'hypothèse de régime indépendant du temps et d'une densité volumique d'entités radioactives constante en $z = -H$. Donner au moins un argument qui remet en cause ce choix de modélisation.

FIN DU SUJET