

## DS DE PHYSIQUE-CHIMIE N°2

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Aucun document n'est autorisé. Les téléphones portables sont interdits.

- ✓ La durée de l'épreuve est de 2h.
- ✓ Ce devoir comporte deux problèmes indépendants

*NB. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

### RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- Ne pas utiliser de correcteur.

# Problème 1 : Autour du strontium (Mines MP Chimie 2021)

*Le strontium (symbole chimique Sr) est l'élément situé à la 5<sup>ème</sup> ligne et 2<sup>ème</sup> 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,  $\text{SrCO}_3(\text{s})$ , 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 4 parties indépendantes.

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

## A) Structure électronique

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 ?
2. Le strontium est généralement présent sous forme d'ions  $\text{Sr}^{2+}$ . Expliquer.
3. La strontianite est la forme naturelle du carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ . Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate.

## B) Cristallographie

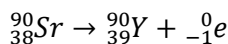
*Le fluorure de strontium 90 a été utilisé en Russie comme vecteur de radioisotopes dans des générateurs thermoélectriques. Le fluorure de strontium cristallise dans une structure de type fluorine : les cations  $\text{Sr}^{2+}$  occupent un réseau cubique à faces centrées (CFC), les anions  $\text{F}^-$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

4. Pourquoi les sites tétraédriques sont-ils tous occupés ?
5. Dessiner la maille en perspective ou en utilisant une projection cotée ; indiquer la coordinence entre ions de charge opposée.
6. Le paramètre de maille vaut  $a = 576 \text{ pm}$ , le rayon ionique de l'anion fluorure,  $R = 132 \text{ pm}$ . Déterminer la valeur  $r$  du rayon ionique de l'ion strontium.

### C) Cinétique

Le strontium 90 ( $^{90}\text{Sr}$ ) est l'isotope du strontium dont le noyau est constitué de 52 neutrons. Il se transforme en yttrium 90 par désintégration  $\beta^-$  (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  $^{90}\text{Sr}$  : environ 8 000 TBq de  $^{90}\text{Sr}$  ont été rejetés dans l'atmosphère. 1 Bq correspond à une désintégration par seconde.

L'équation de désintégration associée est donnée ci-dessous :



On redonne l'activité d'un composé radioactif :

$$A(t) = \frac{dN}{dt}$$

On rappelle que l'évolution temporelle de la population de noyaux radioactifs, appelée la loi de décroissance radioactive est exponentielle.

7. A combien peut-on estimer l'activité due à cet accident en 2016 ?
8. Au bout de combien de temps l'activité sera-t-elle égale à celle du corps humain, c'est-à-dire 8000 Bq ?

### D) Thermodynamique du carbonate de strontium

Le carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ) 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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

9. Etablir le diagramme de prédominance des espèces du carbone :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{HCO}_3^-$  ;  $\text{CO}_3^{2-}$  en fonction du pH de la solution.

**5/2 uniquement : 10.** Le carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$  peut se décomposer selon  $\text{SrCO}_3(\text{s}) = \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ . Montrer que la constante de cette réaction vaut :  $K_s = 7,6 \cdot 10^{-10}$  à 298 K (admis pour les 3/2)

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

**5/2 uniquement : 12.** Dans quel sens évolue la solubilité si on augmente la température ? Justifier à l'aide de la relation de Van't Hoff.

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.

13. Quelle est la concentration en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ?

*Les ions carbonates susceptibles de se former par dissolution du carbonate de strontium réagissent avec  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sont transformés en ions  $\text{HCO}_3^-$ . L'équation de dissolution du carbonate de strontium dans un tel milieu s'écrit alors :  $\text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .*

14. Exprimer la constante  $K'$  de cet équilibre en fonction de  $K_s$  et des constantes d'acidité. Quelle est la relation entre  $K'$  et la solubilité  $s'$  du carbonate de strontium dans cette solution ?

15. Calculer cette solubilité  $s'$ . Commenter.

### Données à 298 K :

Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39.

Equilibre  $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$  :  $K = 0,024$

$P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Constantes d'acidité :  $\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$  ;  $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$ .

Produits ioniques de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

Grandeurs thermodynamiques

	$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$	-546	-33
$\text{SrCO}_3(\text{s})$ (strontianite)	-1219	97
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-677	-57

## Problème 2 : Dosages

Les données pour répondre aux questions sont situées à la fin du problème.

### I. Etude d'une solution contenant un mélange d'acides

Au laboratoire de chimie, on dispose d'une solution  $S$  contenant de l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ), de l'acide éthanóique ( $CH_3COOH$ ) et du chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ). On ne connaît pas les concentrations des différents acides en solution. On se propose de déterminer par dosage la concentration d'un tel mélange.

On prélève un volume  $V_0 = 10\text{ mL}$  de solution  $S$  auquel on ajoute  $90\text{ mL}$  d'eau distillée. On dose cette préparation  $P$  par de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) de concentration  $C = 1,00\text{ mol.L}^{-1}$ . On note  $v$  le volume de soude versé.

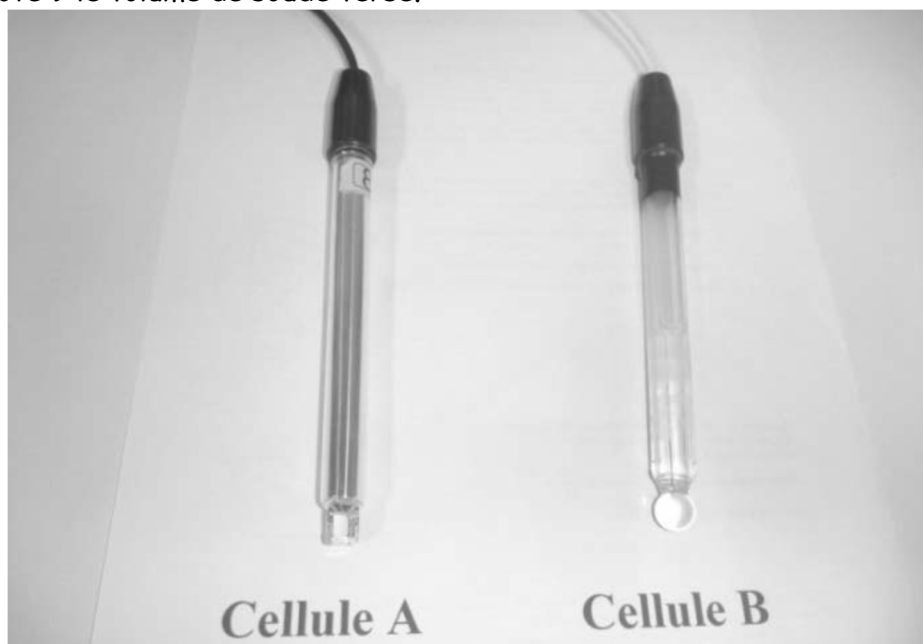


Figure 1 : Cellules

- 1) Donner et justifier le choix de la verrerie utilisée pour le prélèvement de solution  $S$  et l'ajout d'eau distillée.

On réalise un suivi pHmétrique et conductimétrique.

- 2) Laquelle des deux cellules A ou B photographiées en Figure 1 est associée au pHmètre ? Donner son nom. Est-elle utilisée seule pour réaliser la mesure du pH de la solution ?
- 3) Est-il indispensable d'étalonner un pHmètre ? Si oui, donner l'objectif et le principe de la mise en œuvre de cet étalonnage.
- 4) Laquelle des deux cellules A ou B photographiées en Figure 1 est associée au conductimètre ? Est-elle utilisée seule pour réaliser la mesure de la conductivité de la solution ?
- 5) Est-il indispensable d'étalonner un conductimètre ? Si oui, donner l'objectif et le principe de la mise en œuvre de cet étalonnage.

- 6) Pourquoi ajoute-t-on de l'eau distillée ?
- 7) Ecrire les réactions de dosage de la préparation P par la soude. Calculer leurs constantes d'équilibre.
- 8) Montrer que ces réactions sont successives et préciser l'ordre des acides dosés.
- 9) Justifier qualitativement les pentes des différentes parties de la courbe de suivi conductimétrie.
- 10) Déterminer les concentrations des acides composant la mélange S.
- 11) Déterminer les valeurs expérimentales des  $pK_A$  des couples acido-basiques en expliquant la démarche utilisée.
- 12) Pour réaliser un dosage rapide, on aurait pu utiliser des indicateurs colorés. Justifier leur choix parmi la liste présente en début de sujet et décrire le mode opératoire.

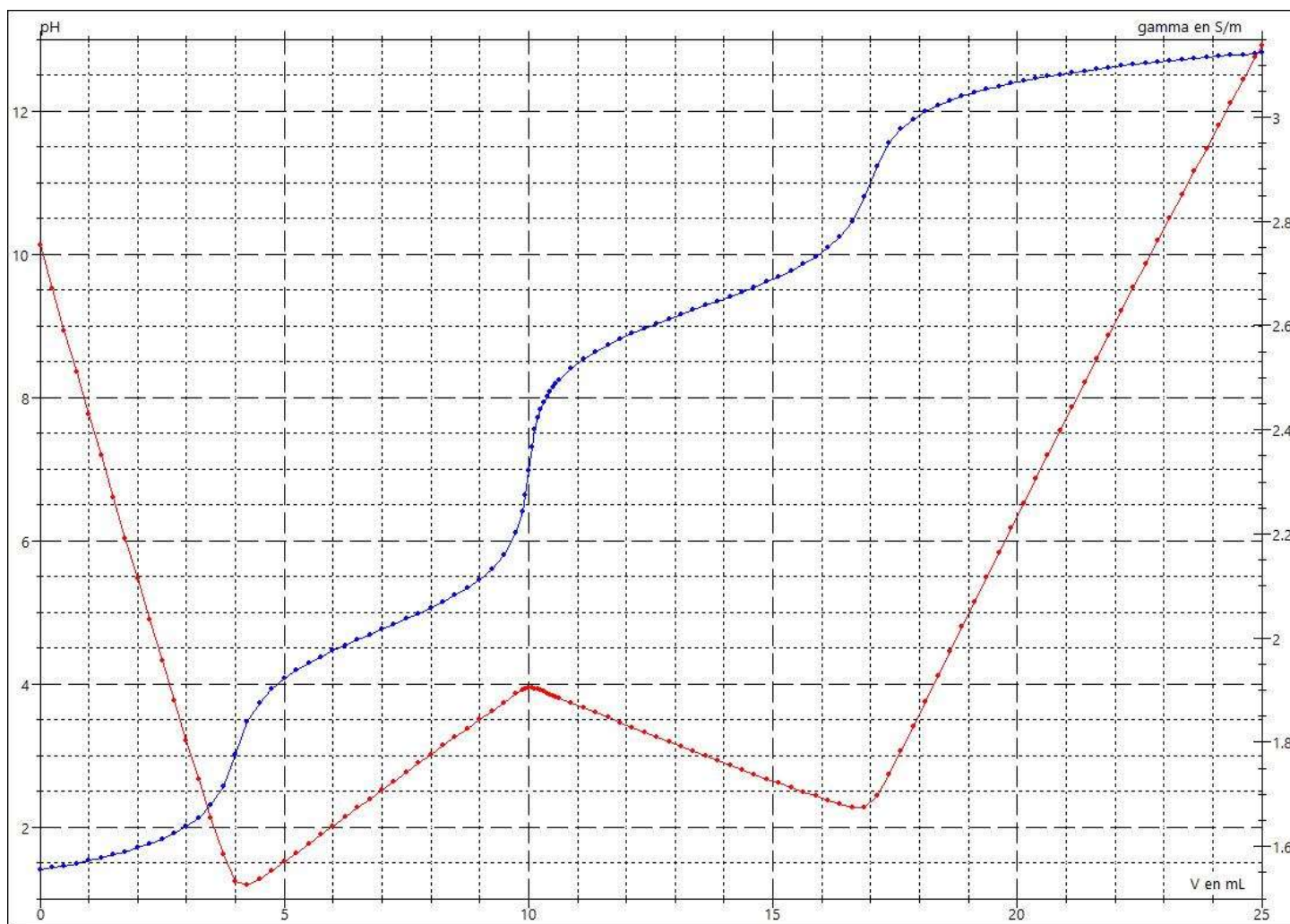
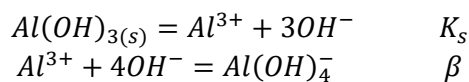


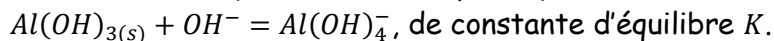
Figure 2 : Courbes de dosage de la préparation obtenue par prélèvement de 10 mL de solution S et ajout de 90 mL d'eau distillée

## II. Détermination expérimentale de constantes d'équilibre (d'après CCP PSI 2013)

On considère les équilibres chimiques suivants de constantes d'équilibre  $K_s$  et  $\beta$  :



1) On considère l'équilibre thermodynamique suivant :



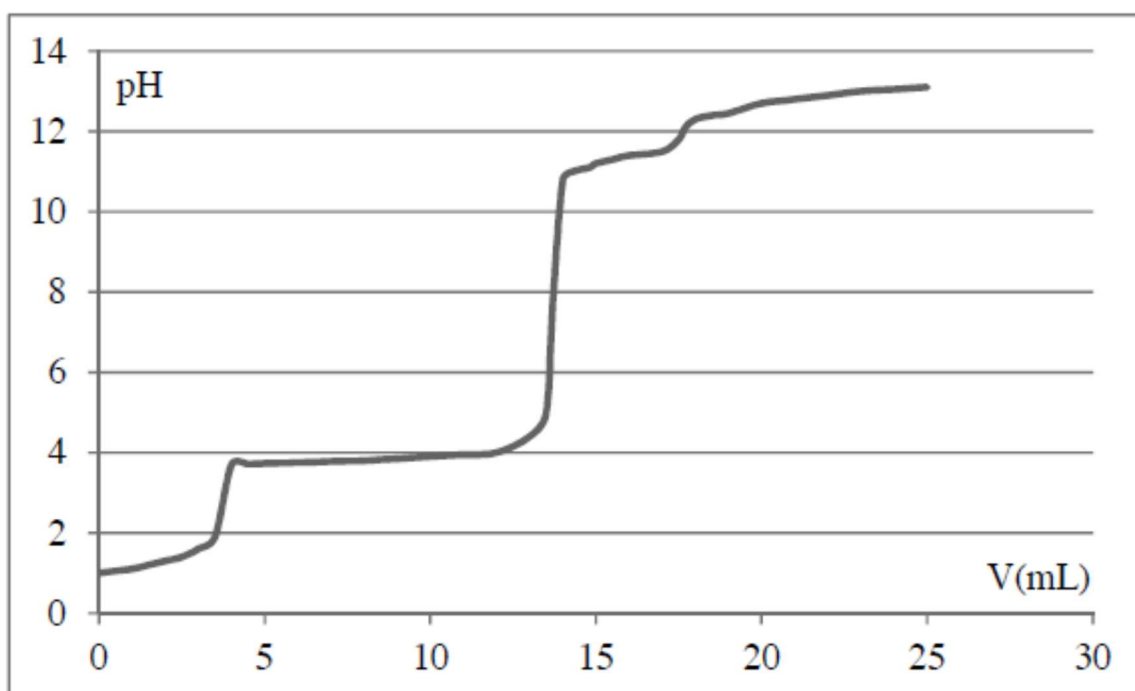
Exprimer  $K$  en fonction de  $K_s$  et  $\beta$ .

On réalise le dosage, suivi par pHmétrie, de  $V_0 = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide nitrique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de sulfate d'aluminium ( $2\text{Al}^{3+}, 3\text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $c$  inconnue, par de la soude à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2) Faire un schéma du dispositif du dosage et nommer la verrerie utilisée.

3) Quelle grandeur physique, mesurée par le pHmètre, est l'image du pH de la solution ?

La Figure 3 donne le pH de la solution titrée en fonction du volume de soude versé. On peut distinguer différentes étapes au cours de ce titrage.



**Figure 3 : Courbe de dosage, pH en fonction du volume de soude versé**

Pour  $V = 3,7 \text{ mL}$ , on a  $\text{pH} = 3,7$  et pour  $V = 13,8 \text{ mL}$ , on a  $\text{pH} = 11,2$ .

Observations :

Etape 1 :  $0 < V < 3,7 \text{ mL}$ , la solution est claire et limpide.

Etape 2 :  $3,7 \text{ mL} < V < 13,8 \text{ mL}$ , la solution devient de plus en plus trouble.

Etape 3 :  $13,8 \text{ mL} < V < 17,2 \text{ mL}$ , à la fin de cette étape, la solution est à nouveau claire et limpide.

- 4) Associer à chacune de ces étapes une réaction de dosage.
- 5) Evaluer la concentration  $c$  en sulfate d'aluminium de la solution utilisée.
- 6) En déduire les valeurs des deux constantes d'équilibre  $K_s$  et  $\beta$ .

Données :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$$

- Conductivité ionique molaire à dilution infinie :

Ion	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$
$\lambda^0 (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	350	200	40	74	50	76

- Zone de virage d'indicateur coloré

Hélianthine :  $pK_i = 3,7$  virage rouge [3,1-4,4] jaune  
 Bleu de bromothymol :  $pK_i = 6,8$  virage jaune [6,0-7,6] bleu  
 Phénolphthaléine  $pK_i = 9,6$  virage incolore [8,3-10,0] rose  
 Jaune d'alizarine :  $pK_i \sim 11$  virage jaune [10,1-12,0] orange-rouge