

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

A. Structure électronique

- 1) Sr : 5^e ligne, 2^e colonne.
 ⇒ couche externe : 5s²

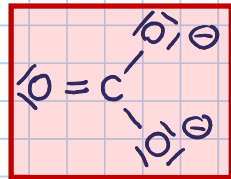
Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

Élément juste au-dessus de Sr dans la classification périodique
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ Z = 20 élément calcium Ca.

Sr et Ca ont la même configuration électronique externe, ils ont donc des propriétés analogues. Sr peut donc remplacer Ca dans les os.

- 2) Configuration électronique Sr²⁺ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$
 structure du gaz rare le plus proche (Kr)
 Sr²⁺ est donc très stable

- 3) Schéma de Lewis :



B. Cristallographie

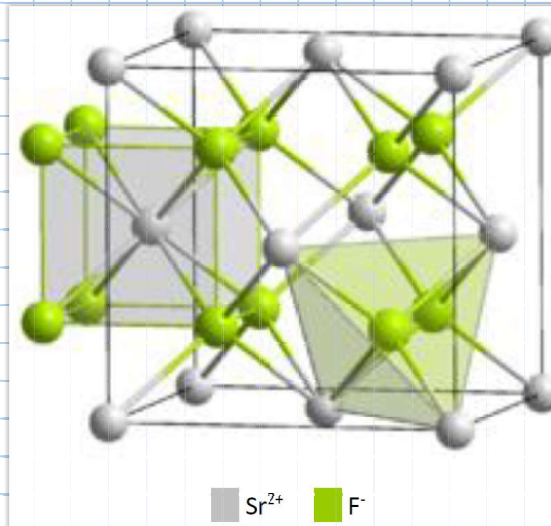
- 4) Formule brute SrF₂

Nombre d'ions Sr²⁺ dans une maille : $N_{Sr} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$

Nombre d'ions F⁻ dans une maille : $N_F = 8$ (= nombre de sites tétraédriques)

En occupant tous les sites tétraédriques, les ions F⁻ respectent la stoechiométrie du composé (et sa neutralité).

5)



Coordination F⁻ : 4
 (ions Sr²⁺ : site tétraédrique)

Coordination Sr²⁺ : 8
 (ions F⁻ : site octaédrique).

- 6) Contact entre les ions Sr²⁺ et F⁻ sur la demi-diagonale du petit cube d'arête a/2 :

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = R + r \Rightarrow r = a \frac{\sqrt{3}}{4} - R = 120 \text{ pm}$$

C. Cinétique

- 7) Ordre 1 - $\frac{dN}{dt} = -k N(t) \Rightarrow N(t) = N_0 e^{-kt}$
 décroissance radioactive.

temps de demi-vie : $t_{1/2}$ tel que $N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-kt_{1/2}}$

$$t_{1/2} = 30 \text{ ans (2016)} \quad N(2016) = \frac{N_0}{2} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

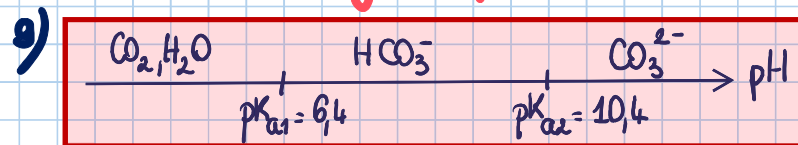
$$A(1986) = k N_0 = 8000 \text{ TBq}$$

$$A(2016) = k \frac{N_0}{2} \Rightarrow A(2016) = 4000 \text{ TBq}$$

$$8) \frac{A(t)}{A(0)} = \frac{N(t)}{N_0} = e^{-kt} \quad \text{avec } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad t_{1/2} = 30 \text{ ans}$$

$$kt = \ln \frac{A(0)}{A(t)} \Rightarrow t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A(0)}{A(t)} = 1,1 \cdot 10^3 \text{ an}$$

9 - Thermodynamique du carbonate de strontium



$$10) \text{ Loi de Hess: } \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Sr}^{2+}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f H^\circ(\text{SrCO}_3)$$

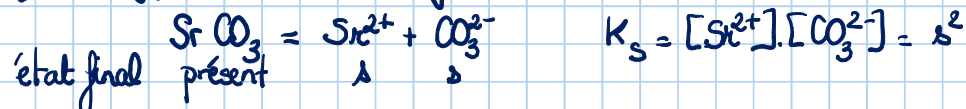
$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{Sr}^{2+}) + S_m^\circ(\text{CO}_3^{2-}) - S_m^\circ(\text{SrCO}_3) = -187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 7,6 \cdot 10^{-10}$$

11) * Hypothèse CO_3^{2-} majoritaire:



$$\Rightarrow s = \sqrt{K_s} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dissociation de CO_3^{2-} dans l'eau: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{-3,6} \quad \text{et } [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{\frac{K_e}{K_{a2}} \cdot s} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [\text{CO}_3^{2-}]$$

l'hypothèse n'est pas vérifiée.

* Nouvelle hypothèse: HCO_3^- majoritaire



$$e.f. \quad K_s = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = s \cdot \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = s^2 K_{a2} \frac{[\text{OH}^-]}{K_e}$$

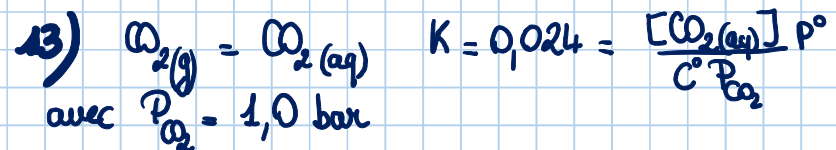
$$\Rightarrow K_s = s^3 \frac{K_{a2}}{K_e} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s K_e}{K_{a2}}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-] = \text{p}K_e + \log s = 9,8$$

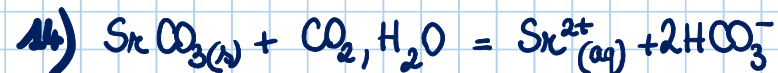
Conclusion: On est bien dans le domaine de prédominance de HCO_3^- (mais c'est limite)

12) loi de Van't Hoff: $\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ d'après Q.10
donc K_s est une fonction décroissante de T.

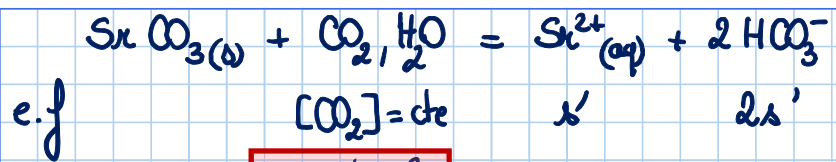
Conclusion: la solubilité diminue lorsque T augmente



$$\Rightarrow [\text{CO}_{2(aq)}] = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$K' = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} \Rightarrow K' = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}} = 7,6 \cdot 10^{-5}$$



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

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

le fait de saturer la solution de $\text{CO}_{2(aq)}$ déplace fortement l'équilibre de solubilisation de $\text{SrCO}_3(s)$.

DS DE PHYSIQUE-CHIMIE N°2

Problème 2 : Dosages

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

- On utilise une pipette jaugée pour le prélèvement de solution S car on a besoin du maximum de précision. En effet, c'est cette solution que l'on veut titrer. Par contre, on utilise une éprouvette graduée pour l'ajout d'eau distillée. Il n'est pas nécessaire d'avoir une grande précision sur ce volume.
- L'électrode de verre, cellule B, est associée au pHmètre. Il faut une seconde électrode de référence pour réaliser la mesure du pH. On peut utiliser l'électrode à calomel saturé.
- Le pHmètre mesure une différence de potentiel ΔE entre ses deux électrodes qui est une fonction affine du pH :

$$\Delta E = a - b\text{pH}$$

Il est indispensable d'étalonner un pHmètre à l'aide de deux solutions tampons afin d'ajuster les constantes a et b .

- La cellule conductimétrique, cellule A, est associée au conductimètre. Elle est utilisée seule pour mesurer la conductivité de la solution.
- La cellule mesure la conductance G de la portion de solution entre les deux plaques de la cellule. On en déduit la conductivité σ avec la relation suivante :

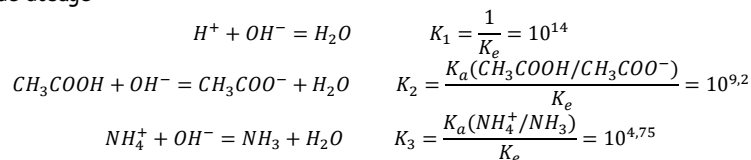
$$G = \frac{S}{l} \sigma = kS$$

où S est la section des plaques et l la distance entre ces dernières et k est la constante de cellule. Il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre car on s'intéresse aux variations de conductivité et non à la valeur même de cette conductivité de la solution. Cependant, il est possible d'ajuster la valeur de la constante de cellule à l'aide d'une solution de référence.

- On ajoute de l'eau distillée pour deux raisons :
 - Il faut un volume de liquide suffisant pour que les électrodes plongent dedans.
 - Plus le volume initial de la solution titrée est grand, plus il est possible de négliger l'effet de la dilution sur la mesure de la conductivité. On obtient alors des portions de droite sans utiliser la conductivité corrigée :

$$\sigma' = \sigma \frac{V_0 + V_{eau} + v}{V_0 + V_{eau}}$$

- Réaction de dosage :



Toutes ces réactions sont quantitatives, ce qui est indispensable pour réaliser un dosage.

- L'acide chlorhydrique est un acide fort (de pK_a nul). Les pK_a des trois acides présents dans le mélange S sont distants de plus de 4 unités. Les réactions sont donc successives. On dose d'abord l'acide chlorhydrique puis l'acide éthanóïque et enfin le chlorure d'ammonium.
- Etude des pentes des droites du suivi conductimétrique :
La conductivité de la solution s'écrit :

$$\sigma = \sum \lambda_i^0 |Z_i| C_i$$

avec i un ion

λ_i^0 conductivité ionique molaire à dilution infinie

Z_i la charge de l'ion

C_i concentration de l'ion en solution

On note E_i la i ème équivalence.

ions	H^+	Cl^-	CH_3COO^-	NH_4^+	Na^+	OH^-	Pente proportionnelle à	Pente
Avant E_1	\searrow	\rightarrow	ε	\rightarrow	\nearrow	ε	$\lambda^0(Na^+) - \lambda^0(H^+) < 0$	\searrow
Entre E_1 et E_2	ε	\rightarrow	\nearrow	\rightarrow	\nearrow	ε	$\lambda^0(CH_3COO^-) + \lambda^0(Na^+) > 0$	\nearrow
Entre E_2 et E_3	ε	\rightarrow	\rightarrow	\searrow	\nearrow	ε	$\lambda^0(Na^+) - \lambda^0(NH_4^+) < 0$	\searrow
Après E_3	ε	\rightarrow	\rightarrow	ε	\nearrow	\nearrow	$\lambda^0(Na^+) + \lambda^0(OH^-) > 0$	\nearrow

- On lit les volumes équivalents sur le graphe et on détermine les concentrations des différents acides dans le mélange :

$$\begin{aligned} v_{E1} &= 4 \text{ mL} & [H^+]_{sol} V_0 &= C v_{E1} & \Rightarrow [H^+]_{sol} &= 0,4 \text{ mol.L}^{-1} \\ v_{E2} &= 10 \text{ mL} & [CH_3COOH]_{sol} V_0 &= C(v_{E2} - v_{E1}) & \Rightarrow [CH_3COOH]_{sol} &= 0,6 \text{ mol.L}^{-1} \\ v_{E3} &= 17 \text{ mL} & [NH_4^+]_{sol} V_0 &= C(v_{E3} - v_{E2}) & \Rightarrow [NH_4^+]_{sol} &= 0,7 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

- On détermine la valeur des pK_a en lisant la valeur du pH à chaque demi-équivalence. En effet, le pH est donné par

$$\text{pH} = pK_a + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$$

A la seconde demi-équivalence $v = 7 \text{ mL}$, on a $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ et on lit

$$\text{pH} = 4,8 = pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

A la seconde demi-équivalence $v = 13,5 \text{ mL}$, on a $[NH_4^+] = [NH_3]$ et on lit

$$\text{pH} = 9,25 = pK_a(NH_4^+/NH_3)$$

- Pour qu'un indicateur coloré soit utilisable, il faut que sa zone de virage contienne le saut de pH.

On réalise deux préparations P.

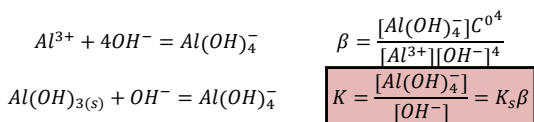
Dans la première, on met de l'héliantine. On verse de la soude et on note le volume v correspondant au virage de l'héliantine. Il s'agit du volume équivalent v_{E1} . On ajoute ensuite le bleu de bromothymol et on continue à verser de la soude. Lorsque le virage de ce dernier se produit, on note le volume équivalent v_{E2} de soude versée.

Les couleurs du jaune d'alizarine étant incompatibles avec le bleu du bleu de bromothymol, on utilise une sonde préparation P contenant du jaune d'alizarine. On verse de la soude jusqu'au virage de ce dernier. On obtient alors v_{E3} .

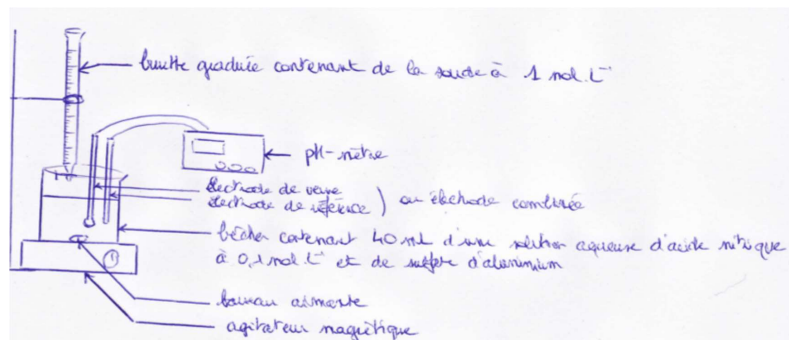
II. Détermination expérimentale de constantes d'équilibre (d'après CCP PSI 2013)

- On écrit les constantes d'équilibre des différents équilibres :

$$Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3OH^- \quad K_s = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{C_0^4}$$

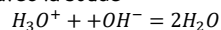


2)

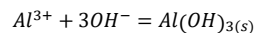


3) Le pH-mètre mesure une différence de potentiel entre les deux électrodes qui est une fonction affine du pH.

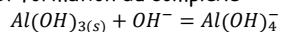
4) Etape 1 : réaction de l'acide nitrique avec la soude



Etape 2 : formation d'un précipité



Etape 3 : dissolution du précipité et formation du complexe



5) On utilise la seconde équivalence $V = 13,8 \text{ mL}$:

$$n_{Al^{3+}, \text{initial}} = \frac{1}{3}(n_{OH^-, \text{versé}} - n_{OH^-, \text{équivalence}})$$

$$c \cdot V_0 = \frac{1}{3} c_{\text{soude}} (V_{E2} - V_{E1})$$

$$c = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

6) Pour $V_1 = 3,7 \text{ mL}$, il y a apparition du premier grain de précipité. Par conséquent, la constante d'équilibre de la réaction est vérifiée :

$$[Al^{3+}] = \frac{cV_0}{V_0 + V_1} = 7,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{10^{-pH}} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$K_s = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{C^{0^4}} = 9,7 \cdot 10^{-33}$$

Pour $V_2 = 13,8 \text{ mL}$, il y a disparition du dernier grain de précipité. L'équilibre $Al(OH)_{3(s)} + OH^- = Al(OH)_4^-$ est encore établi.

$$[Al(OH)_4^-] = \frac{cV_0}{V_0 + V_2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{10^{-pH}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$K = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} = 39,5$$