

## DEVOIR SURVEILLE 2

### OXYDOREDUCTION, ACIDE-BASE, DISSOLUTION ET PRECIPITATION

Ce sujet comporte 6 pages.

De nombreuses questions sont très largement indépendantes.

Des données sont fournies en fin d'exercice.

Les calculatrices sont autorisées uniquement pour l'exercice 2.  
L'exercice 1 est un type Mines-Ponts, entraînez-vous sans calculatrice.

**Durée de l'épreuve : 2 h**

### AUTOUR DU STRONTIUM

Le strontium (symbole chimie 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,  $\text{SrCO}_3$  (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.

---

#### 1 – STRUCTURE ELECTRONIQUE

- 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.

---

#### 2 – THERMODYNAMIQUE DU CARBONE 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  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ .

- 4) 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) Ecrire l'équation de la dissolution du carbonate de strontium dans l'eau, ainsi que l'expression de sa constante d'équilibre qu'on notera  $K_s$ .
- 6)  $K_s$  vaut  $7,6 \times 10^{-10}$  à 298K. Calculer la solubilité  $s$  du carbonate de strontium dans l'eau pure.
- 7) Etablir le diagramme d'existence de ce solide en fonction de  $\text{pCO}_3^{2-}$  (cologarithme de la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$ ), à concentration en  $\text{Sr}^{2+}$  fixée (celle de votre choix).
- 8) Dans quel sens évolue la solubilité si on augmente la température ? Et si des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont déjà présents en solution ? Comment s'appelle ce phénomène ?

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.

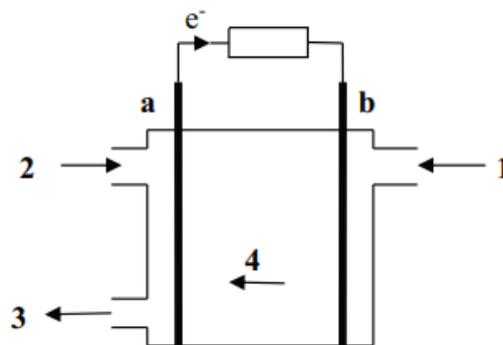
- 9) Quelle est la concentration en  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  ?

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  $\text{HCO}_3^-$ .

- 10) Donner l'équation de dissolution et réaction du carbonate de strontium dans ces conditions.
- 11) Exprimer la constante  $K'$  de cet équilibre en fonction de  $K_s$  et d'autres constantes. Quelle est la relation entre  $K'$  et la solubilité  $s'$  du carbonate de strontium dans cette solution ?
- 12) Calculer cette solubilité  $s'$ . Commenter.

### 3 – UNE PILE A BASE D'EAU

Il y a une cinquantaine d'année, les piles à combustibles alcalines (piles AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.



*Document 2 : schéma de principe d'une pile AFC*

Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin ( $\text{pH} = 14$ ), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50%.

On suppose que  $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$  et que la pile est utilisée à une température de  $25^\circ\text{C}$ .

- 13) Le milieu est-il acide ou basique ?
- 14) Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.
- 15) Nommer les espèces chimiques 1 à 4 et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes a et b du document 2.
- 16) Calculer les potentiels à  $\text{pH} = 14$  de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ?
- 17) Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d'environ  $20 \mu\text{A}$  et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile à combustible dans les mêmes conditions ?

## Données à 298 K :

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .

Volume molaire des gaz :  $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$ .

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

Constante de Nernst :  $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06V$ .

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 :  $\text{pK}_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$  ;  $\text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,4$ .

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

Potentiels standard à  $\text{pH} = 0$  :

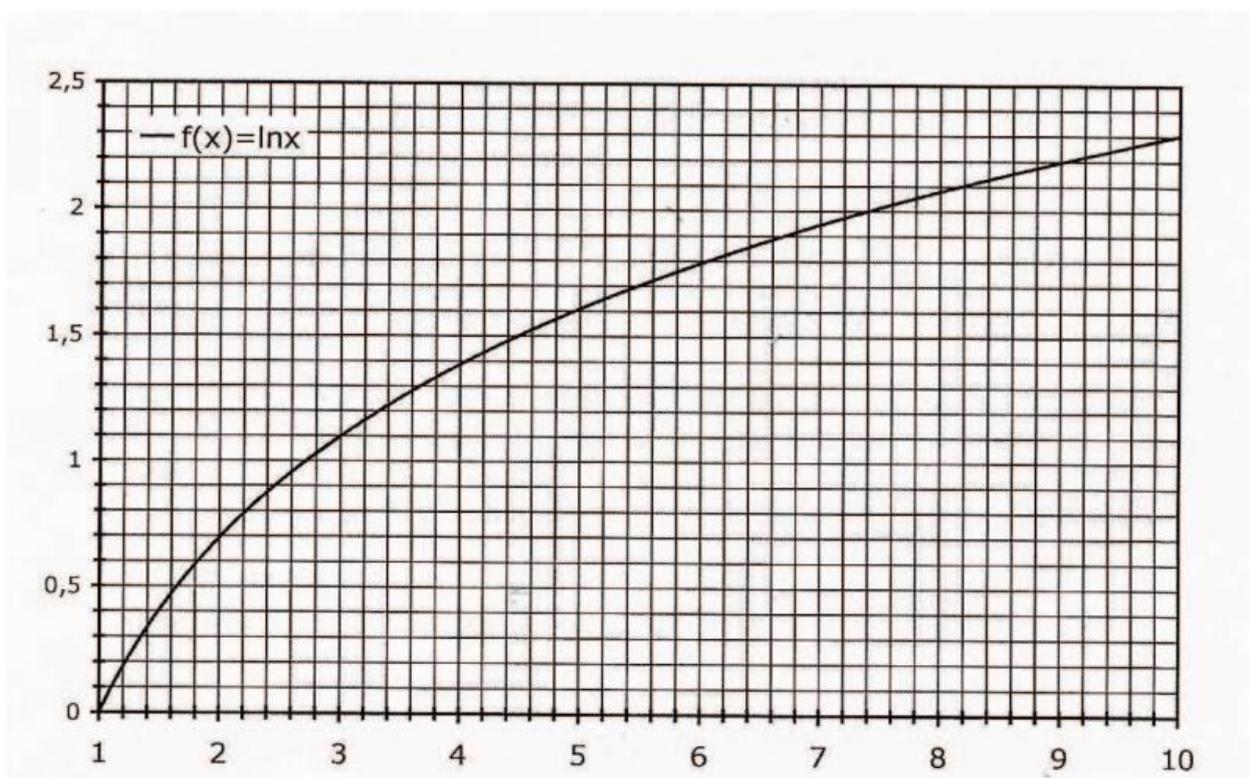
$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$ .

Surtensions sur électrode de platine pour les couples de l'eau (en valeur absolue) :

$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  :  $0,5 \text{ V}$  ;  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  :  $0,1 \text{ V}$ .

$1 \text{ T} = 10^{12}$ .

Approximations numériques:  $\sqrt[3]{50} \approx 3,7$  ;  $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$  ;  $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$  ;  $\exp(-21) \approx 7,6 \cdot 10^{-10}$  ;  $\log X = \frac{\ln X}{2,3}$



## PARTIE 2

### LE FER : ENTRE MEDECINE ET INDUSTRIE

Dans le traitement contre l'anémie et dans certains cas de carences en fer, notamment chez les femmes enceintes ou le nourrisson, on préconise un apport de fer sous forme de solution de chlorure de fer (II). Le Fer UCB® est un traitement possible. Il se présente sous forme d'ampoule de 5 mL d'une solution (S). Le fabricant indique qu'une ampoule contient 50 mg de fer.

On propose d'effectuer un contrôle de cette indication par un titrage des ions ferreux contenus dans une ampoule par une solution d'ions cériques (ou cérium (IV)).

Pour ce faire, on effectue au préalable une détermination précise de la concentration de solution titrante d'ions cériques par un titrage de cette solution à l'aide de l'iodure de potassium (KI, composé totalement soluble) et d'une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , composé totalement soluble).

Ensuite, on effectue le titrage des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  par la solution d'ions cériques  $\text{Ce}^{4+}$  dont la concentration vient d'être déterminée.

#### 1 – DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION D'IONS CERIUUM (IV)

Introduire  $V_1 = 10,0$  mL de sulfate de cérium (IV) et 30 mL de solution d'iodure de potassium en excès.

Titre le diiode formé par la solution de thiosulfate de sodium, dont la concentration  $C_{\text{thio}}$  est de  $0,0500$  mol.L<sup>-1</sup>, en présence d'empois d'amidon. On note  $V_{\text{thio}}$  le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

On réalise deux essais. On obtient  $V_{\text{thio (essai 1)}} = 10,05$  mL et  $V_{\text{thio (essai 2)}} = 9,95$  mL.

- 18) Donner le bilan de la réaction entre les ions cériques et les ions iodures (réaction totale), puis entre le diiode et les ions thiosulfate.
- 19) Quelle verrerie doit-on utiliser pour le prélèvement de la solution de sulfate de cérium (IV) ? d'iodure de potassium ?
- 20) Sachant que la précision de la méthode de dosage est voisine de 0,8% sur les volumes, les deux essais sont-ils concordants ?
- 21) Calculer la valeur de la concentration de la solution de sulfate de cérium.

#### 2 – TITRAGE POTENTIOMETRIQUE DES IONS FER(II)

Introduire une prise d'essai  $V_E = 5,0$  mL de la solution (S), 5 mL d'acide sulfurique et un volume suffisant d'eau distillée.

Doser ce mélange, par potentiométrie, à l'aide de la solution de cérium (IV) précédemment titrée. On note  $V$  le volume versé au cours du dosage et  $V_2$  le volume versé à l'équivalence.

On dispose pour ce dosage des électrodes suivantes :

- Electrode de verre
- Electrode de fer
- Electrode de platine
- Electrode au calomel saturée (ECS)

On obtient (figure 1) la courbe de suivi potentiométrique suivante (potentiel ramené à l'électrode standard à hydrogène).

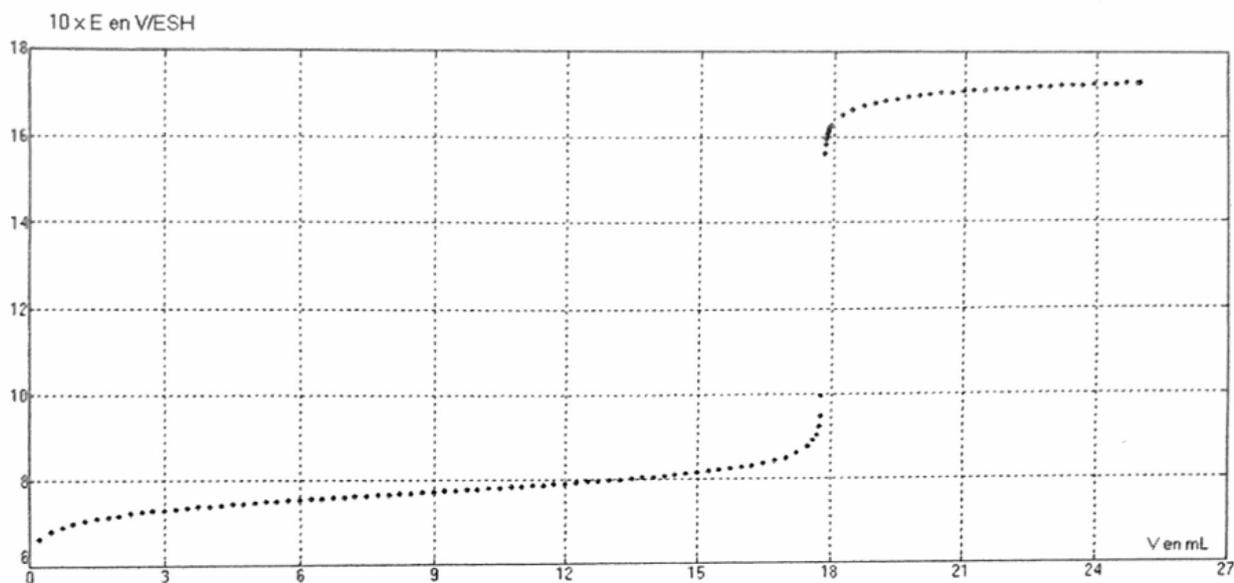


Figure 1. Suivi potentiométrique du dosage de la solution (S) par une solution de cérium(IV).

- 22) Donner le bilan de la réaction de dosage.
- 23) Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction de la solution à la demi-équivalence, soit à  $V_2/V$ , et au double de l'équivalence, soit à  $2V_2$ . L'ajout d'eau distillée affecte-t-il ces potentiels ?
- 24) Justifier qualitativement l'ajout d'acide sulfurique.
- 25) Quelle(s) électrode(s) peuvent-êtré utilisées pour ce dosage ? Faire un schéma clairement légendé du montage.
- 26) Donner la valeur du volume à l'équivalence.
- 27) En déduire la concentration en ions ferreux de (S). Cette concentration est-elle en accord avec l'indication du fabricant ?
- 28) Quelles sont les sources d'erreur de mesure du protocole de dosage ?

### Données à 298 K :

$$Z(\text{Fe}) = 26$$

$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log x$  en volt. On considère que les gaz ont un comportement de gaz parfait.

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$$

FIN