

# CORRECTION DS 2

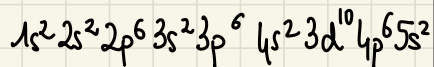
## PARTIE 1

### AUTOUR DU STRONTIUM

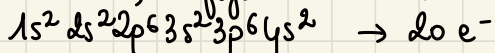
- 1) Sr situe 5<sup>e</sup> ligne → couche de valence 5  
2<sup>e</sup> colonne → 2 e<sup>-</sup> de valence

configuration de valence :  $5s^2$

D'où configuration électronique complète :



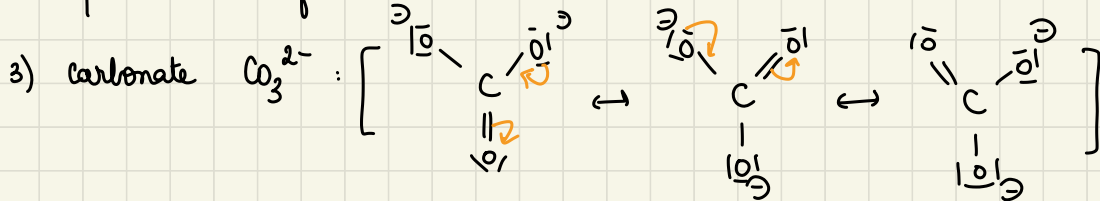
Pour l'élément juste au-dessus, configuration de valence  $4s^2$  :



Dans la donnée, on trouve qu'il s'agit de la configuration électronique du Ca ( $Z=20$ ).

Même nombre e<sup>-</sup> de valence = même propriétés → Sr peut remplacer Ca dans les os.

- 2) Pour se stabiliser, un atome cherche à atteindre la configuration électronique du gaz noble le  $\oplus$  proche ; il s'agit ici de celui précédent dans le tableau. Pour cela, il doit vider sa couche de valence et perdre 2e<sup>-</sup> : former  $Sr^{2+}$ .



- 4) Selon les données, avec les pKa :



5)  $\text{SrCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$  de constante

$$K_S = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{c^0}$$

6) À l'équilibre, on a présence du solide, la quantité maximale d'ion formée est atteinte; c'est la solubilité.

$$K_S = s^2 \text{ d'où } s = \sqrt{K_S} = \sqrt{7,6 \times 10^{-10}} \leftarrow \text{on peut s'arrêter là}$$

$$s \approx 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

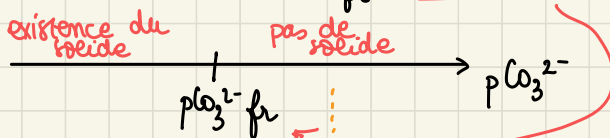
7) On fixe la concentration en  $\text{Sr}^{2+}$  à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  par exemple. On ajoute  $\text{CO}_3^{2-}$  petit à petit jusqu'à formation du premier grain de solide: il y a équilibre, on peut écrire:

$$K_S = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_S}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{7,6 \times 10^{-10}}{0,1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 7,6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$p(\text{CO}_3^{2-})_{\text{fr}} = -\log(7,6 \times 10^{-9})$$

D'où le diagramme d'existence:



8) Pour un solide, la solubilité augmente avec la température.

Si des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont déjà présents (pH grand par exemple), alors il y a effet d'ions commun: la solubilité diminue.

→ pour rappel:

$p(\text{CO}_3^{2-})$  grand  $\Rightarrow$  concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  petite  $\Rightarrow$  pas de solide (avant équilibre)

9) Selon les données, l'équilibre  $\text{CO}_2(g) = \text{CO}_2(aq)$  a pour constante  $K = 0,024$ .

$$\text{on } K = \frac{[\text{CO}_2]}{P_{\text{CO}_2} c^0} \text{ d'où}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{K P_{\text{CO}_2} c^0}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{0,024 \times 1}{1} \times 1 = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$C = [\text{CO}_2] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

→ constante

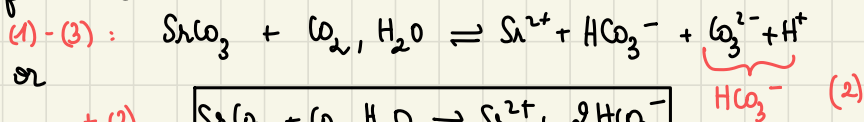
10) on a (1)  $\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$  de constante  $K_s$

et (2)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$  de constante  $\frac{1}{K_{a2}}$

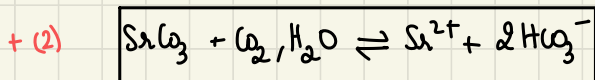
(3)  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  de constante  $\frac{1}{K_{a1}}$

on veut l'équation de réaction de  $\text{SrCO}_3$  avec  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , donnant  $\text{HCO}_3^-$ .

on fait donc

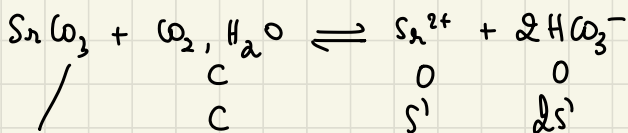


ou



11) On a fait (1)-(3)+(2)  $\rightarrow K' = \frac{K_s}{\frac{1}{K_{a1}}} \times \frac{1}{K_{a2}}$

$$\boxed{K' = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}}}$$



D'où

$$K' = \frac{S' (2S')^2}{C}$$

on se rappelle que  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$  est cette en équilibre entre  $\text{CO}_2(g)$  et  $\text{CO}_2(aq)$ , calculé à question 9.

$$\boxed{K' = \frac{4S'^3}{C}}$$

12)  $S'^3 = \frac{K' C}{4} \quad S' = \sqrt[3]{\frac{K' C}{4}} = \sqrt[3]{\frac{K_s K_{a1} C}{4 K_{a2}}}$

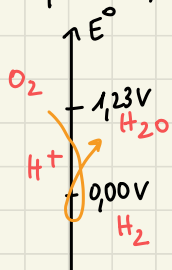
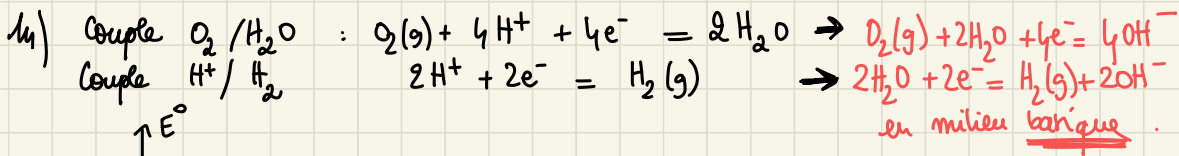
AN:  $S' = \sqrt[3]{\frac{7,6 \times 10^{-10} \times 10^{-6,4}}{4 \times 10^{-10,4}} \times 2,4 \times 10^{-2}}$

$= \sqrt[3]{\frac{7,6 \times 2,4}{4} \times 10^{-7}} \approx \sqrt[3]{50} \times \sqrt[3]{10^{-7}}$   
 $\approx 3,7 \times 10^{-7/3}$

$$\boxed{S' \approx 3,7 \times 10^{-7/3}}$$

Bien + grand que  $S$  calculé précédemment! (3)

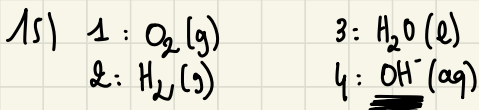
13) pH = 14 : milieu basique



Réaction fonctionnement :  $O_2(g) + 4H_2(g) \rightarrow 2H_2O$

Anode : oxydation  $\rightarrow H^+/H_2$

Cathode : réduction  $\rightarrow O_2/H_2O$



Les  $e^-$  vont de a  $\rightarrow$  b d'où a : anode  
 b : cathode

16) \*  $E_{O_2/H_2O} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{4} \log(P_{O_2} R^4)$  fait en milieu acide car  $E^\circ$  donné à pH=0 !  
 $= 1,23 V - 0,06 \text{ pH}$   
 $= 1,23 V - 0,06 \times 14$   
 $E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,84 = 0,39 V$   
 car  $P_{O_2} = 1$  et  $\frac{1}{4} \log R^4 = \log R = -\text{pH}$

\*  $E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{R^2}{P_{H_2}}\right)$   
 $= 0,00 V - 0,06 \text{ pH}$   
 $E_{H^+/H_2} = -0,84 V$

fem :  $e = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} = 0,39 - (-0,84) = 1,23 V$

17)  $i = 80 \mu A$   $\Delta t = 8 \text{ ans}$   
 $Q = i \Delta t = n e^- F$   $n e^- = \frac{i \Delta t}{F}$

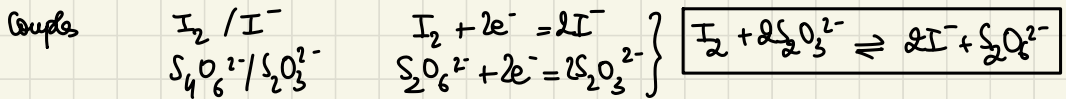
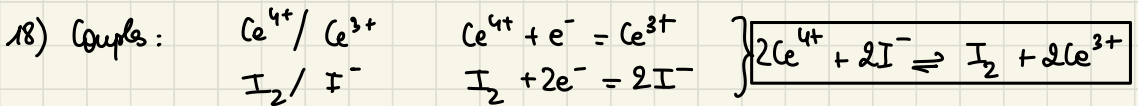
si  $O_2$  limitant  $n e^- = 4 n(O_2)$  d'où  $n(O_2) = \frac{i \Delta t}{4F}$

ou  $V_m = \frac{V_{O_2}}{n(O_2)}$  d'où  $V_{O_2} = V_m n(O_2) = V_m \frac{i \Delta t}{4F}$

AN:  $V_{O_2} = \frac{20 \times 10^{-6} \times 8 \times 365 \times 24 \times 300 \times 25 \times 10^{-3}}{4 \times 96500}$  calcul à faire.

## PARTIE 3

### LE FER : ENTRE MÉDECINE ET INDUSTRIE



19) Cerium (IV): pipette jaugée 10,0 mL  
 Iodure potassium: éprouvette graduée.

20)  $\Delta V_1 = 0,008 \times 10,05 = 0,08 \text{ mL}$   $\rightarrow V_{H_{10,1}} = 10,05 \pm 0,08 \text{ mL} \rightarrow$  entre 9,97 mL et 10,13 mL  
 $\Delta V_2 = 0,008 \times 9,95 = 0,08 \text{ mL}$   $\rightarrow V_{H_{10,2}} = 9,95 \pm 0,08 \text{ mL} \rightarrow$  entre 9,87 et 10,03 mL

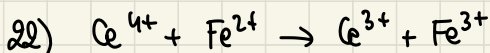
$\Rightarrow$  concordants

21) On prend la moyenne des 2  $V_{H_{10}}$  :  $V_{H_{10}} = 10,0 \text{ mL}$

à l'équivalence,  $n_{I^-} = n_{S_2O_3^{2-}}$

On comme la première réaction est totale,  $n_{Ce} = n_{I^-}$ .  
 D'où  $C_{Ce} V_1 = C_{H_{10}} V_{H_{10}}$

$$C_{Ce} = \frac{0,05 \times 10,0}{10,0} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$



23) Notation Couple 1:  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$   
Couple 2:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

À la demi-équivalence, on mesure le potentiel de la solution titrée, celle de for II :

$$E = E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

À  $V = \frac{V_2}{2}$ , le titrage est avancé de moitié: il y a autant d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  consommés (et donc restants!) que d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  formés:  
 $n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Fe}^{2+})$  et  $E = E_2^{\circ}$

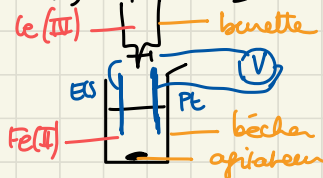
À  $V = 2V_2$ , le potentiel mesuré est celui :  
 $E = E_1^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$

De même, à  $V = 2V_2$ ,  $n(\text{Ce}^{4+}) = n(\text{Ce}^{3+})$   
(avant l'équivalence, tous les  $\text{Ce}^{4+}$  sont transformés en  $\text{Ce}^{3+}$ ; après l'équivalence,  $\text{Ce}^{4+}$  n'est plus transformé,  $n(\text{Ce}^{3+})$  n'augmente plus mais  $n(\text{Ce}^{4+})$  oui  $\rightarrow$  à  $2V_2$ , il y en a autant de l'un que de l'autre).  
 $E = E_1^{\circ}$

Ajust d'eau distillée: pas d'impact car le potentiel dépendent ici plus des quantités de matière que des concentrations.

24) Rester en milieu acide et ne pas avoir formation d'hydroxyde de fer ou cerium  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  etc.

25) Pt et ECS:



26) On lit:  $V_2 = 17,8 \text{ mL}$

27) À équivalence:  $n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Ce}^{4+}}$  d'où  $C_{\text{Fe}} V_E = C_{\text{Ce}} V_2 \Leftrightarrow C_{\text{Fe}} = 0,05 \times 17,8 / 5,0$   
 $C_{\text{Fe}} = 0,178 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

28) - enlever sur  $V_E$  à la pipette - enlever  $V_2$  lecture sur compte  
- enlever sur  $V$  burette (et apipasteur 0)