

AVERTISSEMENT

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leur calculs.

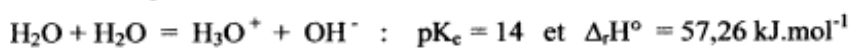
Problème n°1: Solutions aqueuses (Extrait Banque PT 2004)**II - Étude des propriétés acido-basiques du solvant eau****A - Étude à la température de 25°C**

(température correspondant sensiblement à 298 K)

On considère une solution aqueuse S_1 d'hydroxyde de sodium à 10 moles par litre, et une solution aqueuse S_2 d'acide chlorhydrique à 0,02 mole par litre.

- 1°) Quelle masse d'hydroxyde de sodium solide a servi pour préparer un litre de solution S_1 ?
- 2°) Pour préparer la solution diluée d'acide chlorhydrique S_2 , on utilise une solution commerciale S_3 de densité $d = 1,19$ et de fraction massique $w_{\text{HCl}} = 0,37$ en chlorure d'hydrogène. Rappeler ce qu'est une fraction massique.
Déterminer le volume de la solution commerciale S_3 que l'on doit prélever pour préparer un litre de solution diluée S_2 .
- 3°) On ajoute à un litre de la solution chlorhydrique S_2 préparée 6 gouttes de la solution d'hydroxyde S_1 . Sachant que le compte-gouttes de la burette délivre 1 cm^3 pour 20 gouttes, que vaut la concentration en ions hydronium dans la solution d'acide, après cet ajout ?
- 4°) Combien versera-t-on de gouttes pour obtenir une solution neutre au sens du pH ?
Remarque ?

Solutions aqueuses :



$$K_s[\text{CaCO}_3] = 10^{-8,4}$$

$$K_s[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 10^{-16} \quad ; \quad K_s[\text{PbSO}_4] = 2 \cdot 10^{-8} \quad ; \quad K_s[\text{PbCl}_2] = 10^{-4,8}$$

$$E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V} \quad ; \quad \frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

Masses molaires des éléments en g.mol^{-1}

H : 1	O : 16	N : 14
Na : 23	Cl : 35,5	Pb : 207

Rayons ioniques

Na^+ : 98 pm	Cl^- : 181 pm	1 pm = 10^{-12} m
-----------------------	------------------------	---------------------

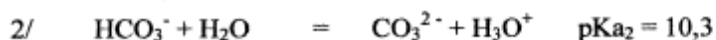
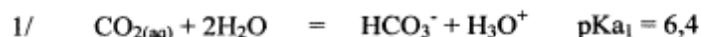
Constantes physico-chimiques Na = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ R = $8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

III - Étude de la solubilisation de gaz et de solides dans l'eau

A - Dissolution du dioxyde de carbone

On sait qu'à 25° C, lorsque l'eau liquide, initialement pure est saturée en dioxyde de carbone présent dans l'air, son pH atteint une valeur égale à 5,4.

Outre la réaction de dissolution, les réactions suivantes se produisent :



- 1°) Expliquer pourquoi le pH d'une eau laissée au contact de l'atmosphère à 25°C n'est pas neutre; quelle est la réaction prépondérante sur le plan acido-basique ?
- 2°) Que vaut la concentration molaire en dioxyde de carbone dans l'eau ? On indiquera et justifiera a posteriori les approximations légitimes, et on pourra utiliser les domaines de prédominances des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, hydrogénocarbonate HCO_3^- et carbonate CO_3^{2-} .
- 3°) En déduire le nombre total de moles de dioxyde de carbone dissoutes dans un bécher qui contient 500 ml d'eau.
- 4°) L'existence d'une eau "dure" résulte de la réaction acido-basique de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ contenu dans une eau de pluie (qui a dissous du dioxyde de carbone de l'atmosphère), sur le carbonate de calcium (le calcaire du sol) $\text{C}_a\text{CO}_{3(\text{s})}$, solide dont le produit de solubilité K_S est fourni en annexe. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction, sachant que l'hydrogénocarbonate de calcium est soluble dans ces conditions. Calculer la constante d'équilibre de la réaction.

Dans la suite, on suppose la pression partielle de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dans l'air constante.

- 5°) Calculer l'enthalpie standard, supposée constante, de la réaction acido-basique de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ sur $\text{C}_a\text{CO}_{3(\text{s})}$. Peut-on, en s'appuyant sur ce dernier résultat, expliquer l'apparition d'un dépôt blanc quand on chauffe l'eau "dure" évoquée à la question 4, saturée en $\text{C}_a\text{CO}_{3(\text{s})}$?
- 6°) On suppose que le chauffage dure suffisamment longtemps pour que la moitié de l'eau liquide de la solution d'eau "dure" de la question 4 se soit évaporée; on laisse refroidir la solution restante jusqu'à 298 K. En raisonnant sur l'affinité, examiner s'il y a, ou non, persistance du précipité.

B - Dissolution des nitrates

Les nitrates étant généralement très solubles, une eau (initialement pure) a été polluée par du nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, totalement dissous sous forme d'ions Pb^{2+} et NO_3^- .

- 1°) En vous aidant des données fournies en annexe, préciser comment on peut mettre en évidence, sans faire varier le pH, la présence de plomb dans cette eau.
- 2°) Quelle masse maximale de ce nitrate a pu être dissoute dans un litre d'eau à 25°C et de pH égal à 7, sans que l'on ait pu constater la précipitation de l'hydroxyde de plomb ?
- 3°) Sachant qu'une eau potable doit contenir moins de 50 µg d'ions plomb par litre, et moins de 50 mg d'ions nitrate par litre, que pensez-vous de l'eau étudiée dans la situation limite évoquée à la question précédente ?
- 4°) On souhaite préparer au laboratoire une solution à 100 g par litre de nitrate de plomb, totalement dissous: comment doit-être choisi le pH ?

Problème n° 2 : Oscillations d'un pendule simple, aspect énergétique

Première partie : Oscillations d'un pendule simple

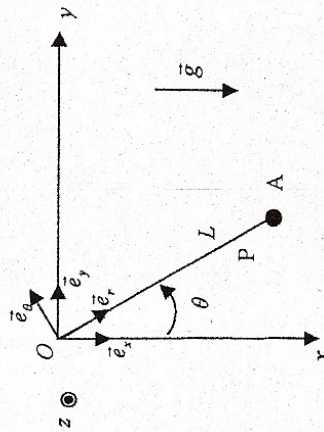
Un objet ponctuel A de masse m est suspendu à l'extrémité P d'un fil OP de masse négligeable et de longueur L . Il peut effectuer des mouvements de rotation dans le plan vertical (Oxy) , autour de l'axe horizontal (Oz) .

La position de l'objet A est repérée par l'angle θ que fait le fil avec la verticale. L'étude sera menée dans le référentiel terrestre considéré comme galiléen.

Les frottements au niveau de l'axe de rotation seront négligés dans toutes les questions.

Les frottements de l'air seront négligés dans toutes les questions hormis dans les questions 2.5 et 3.5 où l'on envisagera un amortissement par frottement fluide.

L'ensemble ainsi décrit se trouve dans le champ de pesanteur terrestre caractérisé par le vecteur \vec{g} tel que $\vec{g} = g \cdot \vec{e}_x$.



Nous nous proposons, dans cette question, de retrouver l'équation différentielle du mouvement du pendule par une méthode énergétique.

L'étude sera faite dans le cas général de mouvements d'amplitude quelconque.

3.1/ Déterminer, pour une position du pendule repérée par un angle θ quelconque, l'expression de l'énergie cinétique E_c de l'objet A (pour $t \geq 0$) en fonction de m , L et $\frac{d\theta}{dt}$.

3.2/ Déterminer de même, pour une position du pendule repérée par un angle θ quelconque, l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur E_p de l'objet A (pour $t \geq 0$) en fonction de m , L , θ et g accélération de la pesanteur. On prendra la référence de l'énergie potentielle de pesanteur dans la position repérée par l'angle $\theta = 90^\circ$.

3.3/ Sachant que dans cette question tous les frottements sont négligés, retrouver par des considérations énergétiques l'équation différentielle du second ordre vérifiée par l'angle θ au cours du temps.

3.4/ Dans le cas des mouvements de faible amplitude, l'énergie potentielle de pesanteur et l'énergie cinétique de l'objet A sont des fonctions périodiques du temps. Déterminer la période T_0 de ces fonctions en fonction de T_0 (période définie dans la question 2.1). Justifier le résultat.

3.5/ Amortissement par frottement fluide

Nous nous plaçons à nouveau dans le cas où l'objet A est soumis à un frottement fluide proportionnel à sa vitesse. Soit h le coefficient de proportionnalité entre la force de frottement \vec{f} et la vitesse \vec{v} de l'objet A . La force de frottement s'écrit sous la forme $\vec{f} = -h\vec{v}$.

Compte tenu des expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de pesanteur de l'objet A déterminées précédemment, retrouver par des considérations énergétiques l'équation différentielle du mouvement de la question 2.5 dans le cas où l'on prend en compte la présence d'un frottement fluide.

Les frottements sont supposés suffisamment faibles pour que le régime d'oscillations de l'objet A soit pseudo-périodique.

Déterminer alors, dans le cas des petites oscillations, la solution $\theta(t)$ de l'équation différentielle du second ordre vérifiée par l'angle θ lorsque l'objet A est abandonné sans vitesse initiale d'une position repérée par l'angle θ_0 .

Donner, dans ce cas, l'allure de la représentation graphique de $\theta(t)$ en fonction du temps.

