

Problème 1 : Dosage de l'ammoniac

(Extrait CCP2004 – Chimie – 3h)

N.B. 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.

Tout résultat sera justifié.

Les parties A-I, A-II, B, C-I, C-II, D-I, D-II sont indépendantes.

Notation : A en solution aqueuse est noté A ; A en phase solide est noté A(s), A en phase liquide est noté A(l) et A en phase gazeuse est noté A(g).

Données :

A 25 °C, Constante d'acidité $K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 6,3 \cdot 10^{-10}$
 Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
Dans toute la suite du problème, la température est constante et égale à 25°C.
Les activités seront assimilées aux concentrations.

D.I Dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique

Une solution aqueuse S₁ d'ammoniac NH₃ de volume V₁ = 20 mL et de concentration c₁ = 0,01 mol.L⁻¹ est dosée par une solution S₂ d'acide chlorhydrique de concentration c₂ = 0,02 mol.L⁻¹.
L'acide chlorhydrique est un acide fort (H₃O⁺ + Cl⁻).

- D.I.1.** Déterminer le *pH* de la solution S₁.
- D.I.2.** Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre. La réaction est-elle totale ? Justifier votre réponse.
- D.I.3.** Calculer le volume V_{2E} de la solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence. Déterminer le *pH* du mélange à l'équivalence.
- D.I.4.** On veut exprimer le *pH* du mélange au cours du dosage en fonction du volume V₂ d'acide versé et du pK_a du couple NH₄⁺/NH₃ pour V₂ inférieur à V_{2E}. On posera V₂ = x · V_{2E} avec 0 < x < 1.
- D.I.4.a** Donner l'expression littérale des concentrations des espèces NH₃ et NH₄⁺ en fonction de c₂, V_{2E}, x et V₁.
- D.I.4.b** Exprimer le *pH* du mélange en fonction du pK_a du couple NH₄⁺/NH₃ et de x.
- D.I.4.c** Calculer le *pH* du mélange pour x = 0,5 puis pour x = 0,48 et x = 0,52. Conclure.

Problème 2 : Acido-basité du dioxyde de carbone dissous

(Inspiré des Petites Mines 2001)

Données :

- Masses molaires : $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$
- Couples Acide/Base : $pK_A(CO_{2(d)} / HCO_3^-) = 6$ et $pK_A(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10$,
- Dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique : $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(d)}$ (1),
- Formation du calcaire en solution aqueuse : $Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$ (2),
- pH moyen de l'eau de mer : 8,5.

On s'intéresse tout d'abord aux différentes formes du dioxyde de carbone dissous dans l'eau :

- $CO_{2(d)}$ (On considère que le gaz dissous se comporte comme si il était hydraté = phase aqueuse
 $CO_{2(d)} \approx CO_{2(aq)}$), il s'agit en fait d'un diacide $H_2CO_3 = H_2O + CO_{2(d)}$
- HCO_3^- (ion hydrogénocarbonate)
- CO_3^{2-} (ion carbonate).

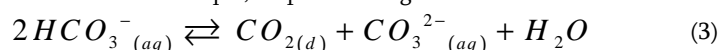
C-1. Représenter le diagramme de prédominance de ces trois espèces. Préciser la relation entre le pH d'une solution, le pK_A d'un couple AH/A^- et les concentrations en acide $[AH]$ et base $[A^-]$ de ce couple

C-2. On relève sur l'étiquette d'une eau minérale les informations suivantes :

*« calcium : 555 mg/L ; magnésium : 110 mg/L ; sodium : 14 mg/L ;
sulfates : 1479 mg/L ; hydrogénocarbonates : 403 mg/L ; nitrates : 3,9 mg/L ; pH = 7,0 »*

On peut s'étonner de ce que l'étiquette ne mentionne pas la quantité d'ions CO_3^{2-} . Pour répondre à cette interrogation, calculer la concentration d'ions CO_3^{2-} dans cette eau, puis la masse correspondante, en milligrammes par litre ; conclure.

C-3. Dans une eau de pH neutre ou faiblement basique, on peut envisager la réaction de bilan :



Commenter le comportement de l'ion hydrogénocarbonate dans cette réaction. Comment appelle-t-on les corps qui se comportent ainsi ?

C-4. Il y a lieu de penser que l'atmosphère primitive de notre planète était riche en dioxyde de carbone. D'autre part, on observe de grandes quantités de cyanobactéries fossiles. Sachant que les cyanobactéries marines pratiquent la photosynthèse à partir du dioxyde de carbone dissous, et en utilisant l'équation de la question précédente (préciser les conditions), expliquer sans aucun calcul pourquoi :

- a) les cyanobactéries fossiles sont associées à d'importants dépôts calcaires.
- b) le dioxyde de carbone n'est plus qu'un constituant minoritaire de l'atmosphère terrestre.

C-5. Pour simplifier les calculs, on se place à l'équilibre dans une eau à pH = 8, avec $[HCO_3^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et on suppose que l'eau de mer ne contient que de l'eau pure et les ions correspondants aux deux couples acides/bases de l'hydrogénocarbonate.

a) Ecrire les équations correspondantes à chacun de ces couples acides/bases, préciser leur constantes et calculer les concentrations en $CO_{2(d)}$ et en CO_3^{2-} à l'équilibre considéré. En déduire la constante de la réaction (3).

b) Supposons que l'on trouve un moyen pour faire absorber plus de $CO_{2(d)}$ à l'océan, pour le stocker et que sa concentration monte alors à $[CO_2] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Construire une échelle d'acidité en entourant les espèces non négligeables en solution. Quelle est la réaction prépondérante et donner sa constante de réaction ? Quelles sont les autres réactions possibles avec les constantes, comparez-les. Calculer le nouveau pH. Est-ce une solution acceptable ?

B- Mécanique : modélisation d'un oscillateur

Soit un point matériel de masse m , en mouvement dans le champ de pesanteur \mathbf{g} uniforme.

Les caractères **gras droits** désignent des grandeurs vectorielles.

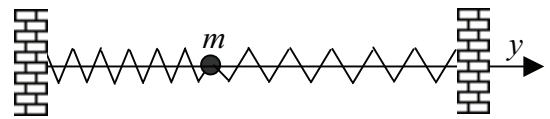
B.1. Étude énergétique d'un oscillateur

B.1.1) Définir l'énergie potentielle associée à une force \mathbf{F} . Pour une force de rappel élastique de constante k , déterminer l'expression de l'énergie potentielle en fonction de l'écart x à la position d'équilibre, à une constante additive près.

B.1.2) On considère un mouvement conservatif de m sur l'axe horizontal Oy , autour d'une position d'équilibre Y_0 , avec l'énergie potentielle $E_p(y) = E_0 + \alpha.(y-Y_0)^2$, où α est une constante positive. Établir l'équation différentielle du mouvement et en déduire qu'il s'agit d'oscillations harmoniques dont on précisera l'expression de la période.

B.1.3) Application : considérons le dispositif horizontal de la figure suivante.

Les ressorts sont identiques, de raideur k et de longueur à vide L_0 , tandis que les points d'attache sont distants de $2L_0$.



Exprimer $E_p(y)$ si y désigne l'écart à la position d'équilibre, et calculer la période T_0 des oscillations de m si $m = 200$ g et $k = 40$ N/m.

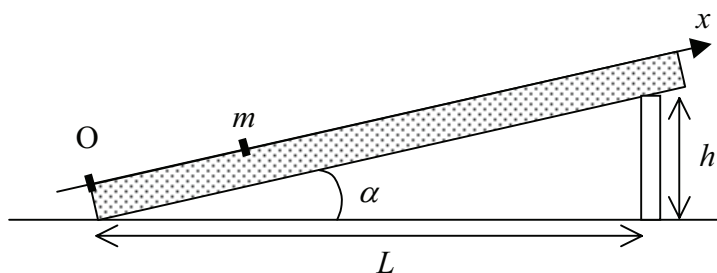
B.1.4) On envisage l'existence d'un frottement fluide d'intensité proportionnelle à la vitesse de m par rapport à l'axe du mouvement : $\mathbf{F} = -\beta.m.v$ où β est une constante positive.

Donner la dimension ou l'unité SI de β .

B.1.5) Établir l'équation différentielle du mouvement. Quelle est la valeur numérique maximale de β permettant les oscillations de m ?

B.2. Modélisation d'un dispositif expérimental

B.2.1) On dispose d'un banc à coussin d'air rectiligne (Ox), incliné par une cale de hauteur h d'un angle α par rapport à l'horizontale, selon la figure ci-dessous. Sur ce banc, un aimant est fixé à l'origine O , et un autre aimant, de masse m , est fixé sur un palet mobile sans frottement :



Les aimants sont orientés de telle sorte qu'ils se repoussent mutuellement. La possibilité pour m d'osciller autour d'une position d'équilibre résulte de la compétition entre la répulsion électromagnétique, réduite à une force notée \mathbf{F} , prépondérante lorsque les aimants sont proches, et le poids, qui devient prépondérant lorsque la distance augmente.

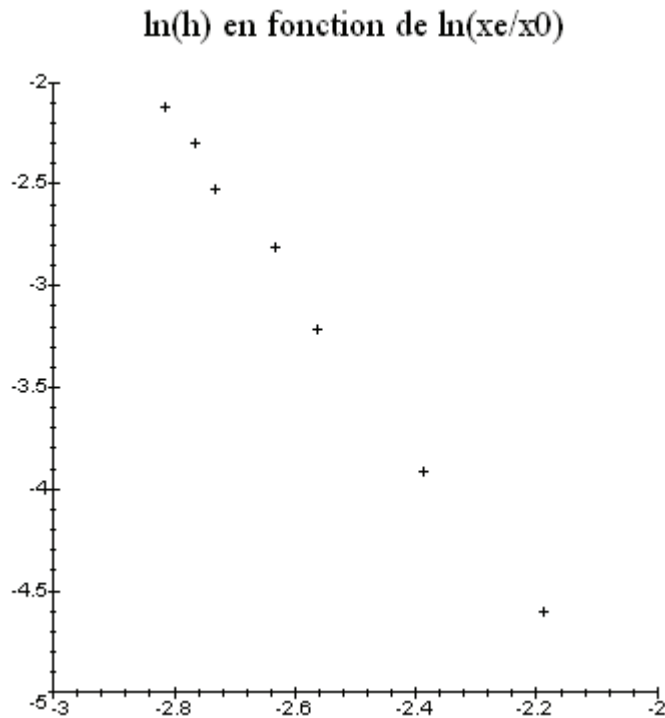
Faire un bilan des forces à l'équilibre sur un schéma.

B.2.2) Sans connaissances préalables en électromagnétisme, on cherche dans la suite à vérifier si la force électromagnétique agissant dans cette expérience peut être modélisée par une loi de la forme : $\mathbf{F}(x) = k.(x_0/x)^n.\mathbf{e}_x$, avec $k > 0$ et n entier naturel. Exprimer dans cette hypothèse la position d'équilibre x_e en fonction de x_0 , k , m , g , L , h et n dans le cas des petits angles ($h \ll L$).

NB : cette approximation sera toujours utilisée dans la suite.

B.2.3) On mesure x_e pour différentes cales, puis on représente $\ln(h)$ en fonction de $\ln(x_e/x_0)$. En prenant $x_0 = 1$ m, déduire des mesures ainsi représentées ci-dessous les valeurs de n et de k .

On donne : $L = 120$ cm ; $m = 189$ g ; $g = 9,81$ m.s⁻².



valeurs correspondantes :

| $\ln(h)$ | $\ln(x_e/x_0)$ |
|----------|----------------|
| -2,19 | -4,61 |
| -2,39 | -3,91 |
| -2,56 | -3,22 |
| -2,63 | -2,81 |
| -2,73 | -2,53 |
| -2,76 | -2,30 |
| -2,81 | -2,12 |

B.2.4) Exprimer littéralement l'énergie potentielle totale $E_p(x)$ de m , à une constante additive près, en fonction de x, x_0, k, m, g, L, h et n , puis en fonction de x, x_0, x_e, k et n seulement.

B.2.5) Lorsqu'on se limite à des oscillations de faible amplitude autour de la position d'équilibre, on rappelle qu'on peut utiliser pour l'énergie potentielle un développement de Taylor d'ordre 2 :

$$E_p(x) \approx E_p(x = x_e) + \frac{(x - x_e)^2}{2} \cdot \left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x=x_e}$$

En déduire une expression de $E_p(x \approx x_e)$ sous la forme : $\frac{1}{2} \cdot K \cdot (x - x_e)^2 + cste$; le détail de la constante additive n'est pas demandé, mais on exprimera la constante K en fonction de x_e, x_0, k et n .

B.2.6) Justifier qu'au voisinage de l'équilibre, la résultante des forces subies par m équivaut à une force de rappel élastique dont on précisera la constante de raideur équivalente.

B.2.7) Toutes choses égales par ailleurs, montrer que la période T des petites oscillations autour de l'équilibre est proportionnelle à une puissance de h que l'on déterminera ; en déduire une méthode de mesure de n que l'on décrira succinctement.