

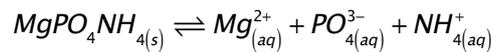
## Solutions aqueuses, cinétique chimique et mécanique du point

Extrait de l'entête des sujets de la banque PT :

« 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 leurs calculs. »

### Problème 1: Procédure de déphosphatation d'une eau

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration, on peut envisager de précipiter le phosphore sous forme de **struvite** de formule  $MgPO_4NH_{4(s)}$ . L'équation bilan de la réaction de précipitation est :



- 1) Ecrire la définition du produit de solubilité de la struvite noté  $K_{s1}$  par la suite.
- 2) Représenter, en justifiant, sur un axe gradué en  $pH$  les domaines de prédominance des quatre formes du phosphore en phase aqueuse :  $H_3PO_{4(aq)}$ ,  $H_2PO_{4(aq)}^-$ ,  $HPO_{4(aq)}^{2-}$  et  $PO_{4(aq)}^{3-}$ .
- 3) Représenter, en justifiant, sur un axe gradué en  $pH$  les domaines de prédominance des deux formes de l'azote ammoniacal :  $NH_{3(aq)}$  et  $NH_{4(aq)}^+$

On considère un effluent aqueux contenant l'élément phosphore en concentration totale  $C_p = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et de l'azote ammoniacal en concentration totale  $C_N = 15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On a donc par conservation de la matière :

$$\begin{aligned} [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] &= C_p = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [NH_3] + [NH_4^+] &= C_N = 15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Le  $pH$  est maintenu égal à 9,5.

- 4) Calculer la concentration molaire en  $PO_{4(aq)}^{3-}$  de cet effluent.
- 5) Calculer sa concentration molaire en  $NH_{4(aq)}^+$  de cet effluent.

Le chlorure de magnésium  $MgCl_{2(s)}$  est un sel totalement soluble dans les conditions où il est utilisé. On traite par ajout de chlorure de magnésium un volume  $V = 5 \text{ m}^3$  d'effluent. La variation de volume est négligeable.

- 6) Quelle masse minimale de chlorure de magnésium doit-on introduire pour faire apparaître le précipité de struvite ?
- 7) Vérifier que dans ces conditions l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_{2(s)}$  ne se forme pas.

Données :

$$M(MgCl_2) = 95,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

Constantes d'acidité :

$$H_3PO_4 / H_2PO_4^- \quad K_{a1} = 10^{-2,1}$$

$$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-7,2}$$

$$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} \quad K_{a3} = 10^{-12,4}$$

$$NH_4^+ / NH_3 \quad K_{a4} = 10^{-9,2}$$

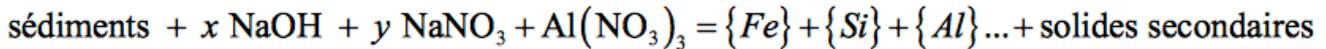
Produit de solubilité :

$$MgPO_4NH_{4(s)} \quad K_{s1} = 10^{-11,0}$$

$$Mg(OH)_{2(s)} \quad K_{s2} = 10^{-10,4}$$

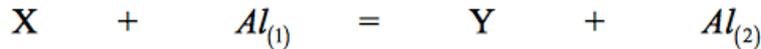
## F. Cinétique : Effet de l'aluminium sur la dissolution et la précipitation dans les conditions alcalines.

La réaction de dissolution des sédiments traités avec des ions aluminium en présence de soude concentrée peut s'écrire :



où  $\{A\}$  représente symboliquement les espèces  $A$  dissoutes.

On écrira symboliquement la réaction précédente :



(Ordre 0 par rapport à X)

L'aluminium est sous différentes formes solubles en solution. Nous noterons symboliquement  $[\text{Al}_{(1)}](t)$  la concentration totale de l'aluminium en solution,  $[\text{Al}_{(1)}]_0$  la concentration initiale et  $k$  la constante de vitesse. Nous allons supposer que le modèle du 1<sup>er</sup> ordre peut s'appliquer à l'évolution de la concentration en ions aluminium.

**F.1.** Etablir l'évolution de la concentration  $[\text{Al}_{(1)}](t)$  au cours du temps.

**F.2.** En déduire l'expression du temps de demi réaction,  $t_{1/2}$ . Quel est le lien avec la concentration initiale ?

**F.3.** Pour une concentration initiale  $[\text{Al}_{(1)}]_0 = 0,055 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , nous obtenons le tableau suivant :

$t$ en $h$	0	200	400	600	800	1000	1200
$[\text{Al}_{(1)}](t)$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$55,0 \cdot 10^{-3}$	$23,0 \cdot 10^{-3}$	$9,80 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$

**F.3.1.** Quel est le graphe le mieux adapté pour vérifier la cinétique ?

**F.3.2.** A l'aide d'une régression linéaire, déterminer  $k$ .

**F.3.3.** En déduire la valeur du temps de 1/2 réaction.

**F.3.4.** L'expérience a été répétée avec  $[\text{Al}_{(1)}]_0 = 0,11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nous obtenons alors

$k = 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ . L'hypothèse d'ordre 1 est-elle correcte ?

### Problème 3: Mouvement d'un point matériel sur un rail circulaire, extrait « Petites Mines » concours commun 2010

Un petit objet assimilé à un point matériel  $M$ , de masse  $m$ , peut glisser sans frottement le long d'un rail ayant la forme d'un demi-cercle de centre  $O$  et de rayon  $R$ , placé dans un plan vertical.

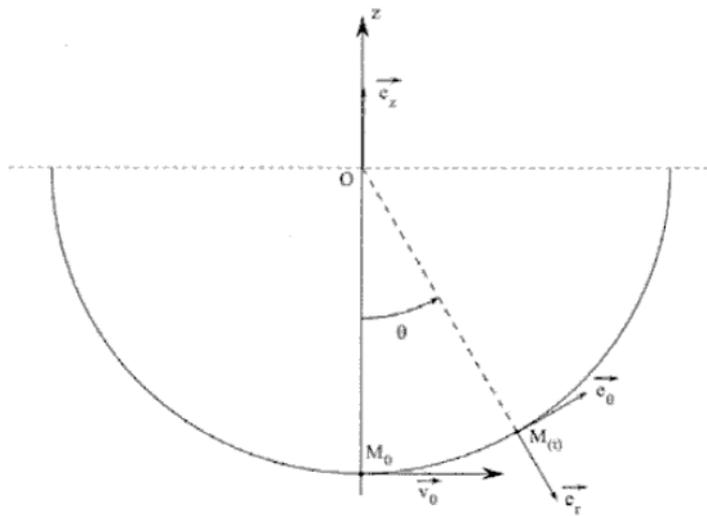
Le rail est d'abord supposé fixe par rapport au référentiel terrestre  $\mathfrak{R}$  galiléen.

On repère la position du point  $M$  à l'instant  $t$  par l'angle  $\theta(t) = (\overrightarrow{OM_0}, \overrightarrow{OM(t)})$ .

À l'instant  $t = 0$ , l'objet est lancé du point  $M_0$  avec une vitesse  $\overrightarrow{V_0}$ .

Dans tout le problème, on utilisera une base de projection polaire  $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ .

On prendra pour valeur de l'accélération de la pesanteur  $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$ .



**A.1.1.** Faire l'inventaire des forces appliquées à  $M$ , et les représenter sur un schéma clair lorsque le point est dans une position  $M(t)$  quelconque. On précisera les composantes de ces forces sur la base polaire.

**A.1.2.** En déduire l'équation différentielle à laquelle satisfait la fonction  $\theta(t)$ .

**A1.3.** On suppose que la norme  $V_0$  du vecteur vitesse initial est suffisamment faible pour que la condition  $|\theta(t)| \ll 1$  rad soit satisfaite à chaque instant. Déterminer complètement l'expression de  $\theta(t)$  dans cette hypothèse en fonction de  $V_0$ ,  $g$ ,  $R$  et  $t$ .

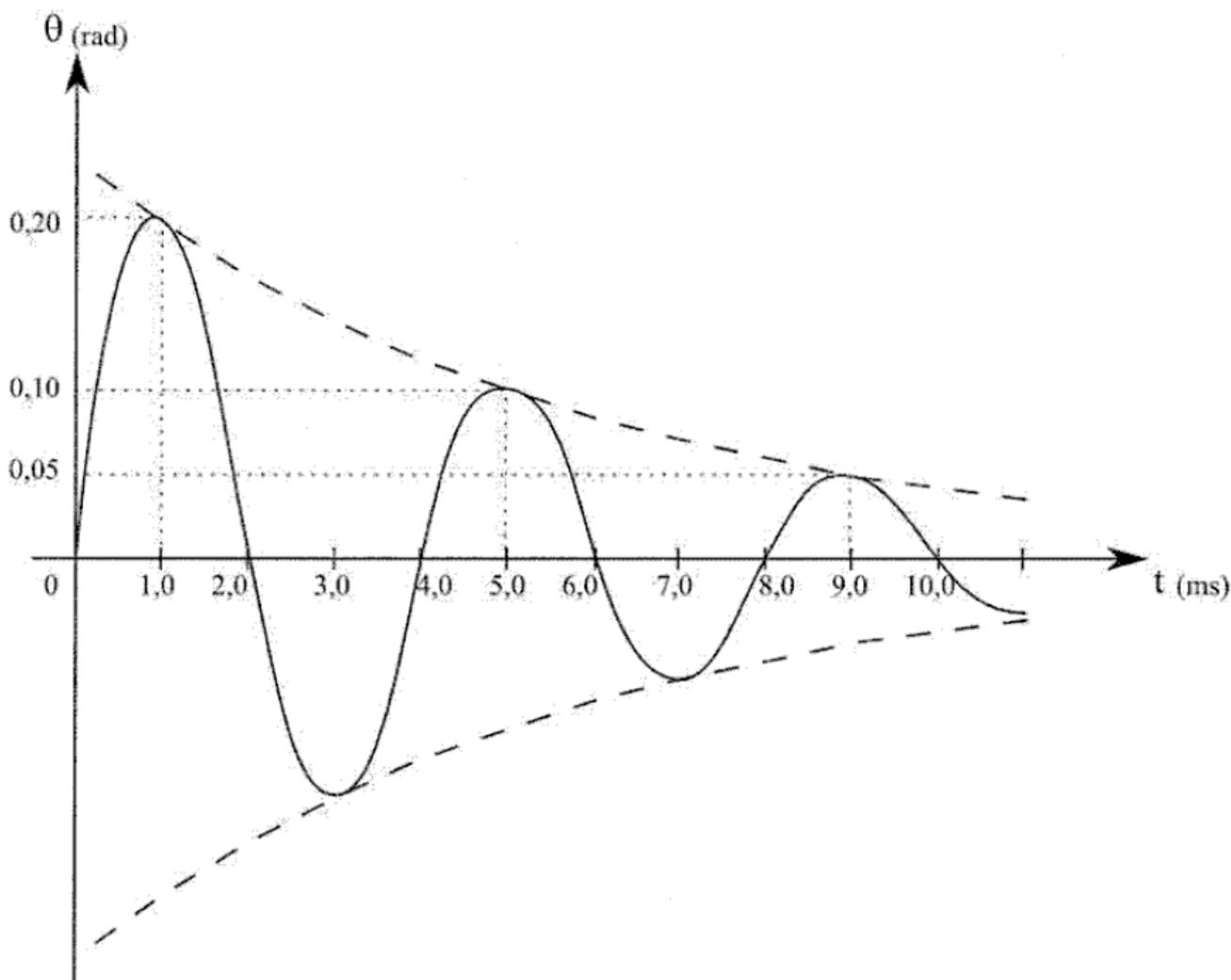
On suppose à partir de maintenant que le point  $M$  subit au cours de son mouvement une force de frottement fluide  $\vec{f} = -\lambda \vec{V}$ , où  $\lambda$  est une constante positive et  $\vec{V}$  le vecteur vitesse du point  $M$  à l'instant  $t$ . La condition  $|\theta(t)| \ll 1$  rad reste également satisfaite à chaque instant.

**A.1.4.** Établir la nouvelle équation différentielle satisfaite par la fonction  $\theta(t)$ .

**A.1.5.** Les grandeurs  $m$ ,  $g$  et  $R$  étant fixées, donner la condition portant sur  $\lambda$  pour que le mouvement soit pseudo-périodique.

**A.1.6.** On suppose la condition du **A.1.5.** réalisée. Exprimer  $\theta(t)$  sous la forme  $\theta(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sin(\Omega t)$ . On justifiera soigneusement l'établissement de cette relation et on exprimera  $A$ ,  $\tau$  et  $\Omega$  en fonction de  $V_0$ ,  $m$ ,  $g$ ,  $R$  et  $\lambda$ .

**A.1.7.** L'allure de la courbe représentative des variations de la fonction  $\theta(t)$  est donnée ci-dessous.



On appelle décrément logarithmique la grandeur sans dimension  $\delta = \ln\left(\frac{\theta(t)}{\theta(t+T)}\right)$ , où  $T$  désigne la pseudo-période. Exprimer  $\lambda$  en fonction de  $\delta$ ,  $m$  et  $T$ . Par lecture graphique, déterminer les valeurs de  $T$  et  $\delta$ . En déduire celle de  $\lambda$  (sans omettre de préciser son unité), sachant que  $m = 100$  g.

## Problème supplémentaire: Précipitation

---

Soit une solution de 1 litre contenant 0,01 mol d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) et 0,01 mol de chlorure de potassium ( $K^+ + Cl^-$ ) dans laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent ( $Ag^+ + NO_3^-$ ). Les précipités qui peuvent se former sont le chlorure d'argent  $AgCl_{(s)}$  ( $pK_{s1} = 10$ ) et l'iodure d'argent  $AgI_{(s)}$  ( $pK_{s2} = 16$ ).

1) Déterminer en fonction de  $pAg \equiv -\log[Ag^+]$  les domaines d'existence des précipités. Faire figurer ces domaines sur un diagramme d'existence.

2) Lors de l'addition progressive de la solution de nitrate d'argent, quel est celui des deux précipités qui apparaît le premier :  $AgCl_{(s)}$  ou  $AgI_{(s)}$  ? Le justifier.

3) Montrer que lorsque le premier grain de chlorure d'argent apparaît, on peut considérer que les ions iodure ont déjà quantitativement ( en réalité quasi totalement) précipité.