

**Architecture de la matière, Cinétique chimique, Mécanique**

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: Autour du calcium**

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

PARTIE A : abondance et propriétés de l'élément calcium (environ 30% du barème)

1. Citer et nommer les 3 règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique. Le numéro atomique du calcium est  $Z=20$ .
2. Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments. Préciser la configuration électronique de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ .
3. Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne  $m = 12,0$  kg. Les os sont constitués par de l'eau (50% en masse), des composés organiques (25 % en masse) et des composés minéraux (25 % en masse). En première approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est l'unique composé minéral présent dans les os.

On donne :

Masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :

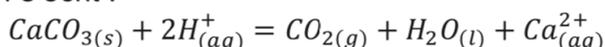
Ca : 40 ; P : 31 ; O : 16

11. En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse  $m_{\text{Ca}}$  totale de calcium présente chez un adulte.
12. Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20 % de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année (on considérera 360 jours). Sachant qu'un litre de lait apporte 1110 mg de calcium, estimer quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium ?

PARTIE D : cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide (environ 30% du barème)

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes.

Pour cela on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  et un volume  $V_0 = 100\text{mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équation de la réaction s'écrit :



On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

28. Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique ?

*Première méthode*

Dans une première expérience on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume  $V=1,0L$  à la température de  $25^{\circ}C$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

|                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(s)           | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 70,0 | 80,0 | 90,0 | 100  |
| $p_{CO_2}(Pa)$ | 1250 | 2280 | 3320 | 4120 | 4880 | 5560 | 6090 | 6540 | 6940 | 7170 |

29. Etablir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone  $n_{CO_2}$  à chaque instant t en fonction de  $p_{CO_2}$ .

30. Etablir la relation entre l'avancement  $x$  et  $n(CO_{2(g)})$ . Effectuer l'application numérique à  $t=100s$  afin de compléter le tableau de valeurs suivant.

On prendra  $\frac{1}{RT} \approx 4 \times 10^{-4} J^{-1} \cdot mol$

|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| t(s)      | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 70,0 | 80,0 | 90,0 | 100 |
| $x(mmol)$ | 0,50 | 0,92 | 1,34 | 1,66 | 1,97 | 2,24 | 2,46 | 2,64 | 2,80 |     |

*Deuxième méthode*

Dans une deuxième expérience on mesure le pH de la solution afin de déterminer  $[H_{(aq)}^+]$  en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

|                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(s)            | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 70,0 | 80,0 | 90,0 | 100  |
| $n_{H^+}(mmol)$ | 9,00 | 8,20 | 7,30 | 6,70 | 6,10 | 5,50 | 5,10 | 4,70 | 4,40 | 4,20 |

31. Quelle relation existe-t-il entre  $n_{H^+}$  et  $[H_{(aq)}^+]$  à tout instant ? Etablir la relation entre  $n_{H^+}$  et l'avancement  $x$ . Effectuer l'application numérique à  $t=10,0s$  afin de compléter le tableau de valeurs suivant

|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(s)      | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 70,0 | 80,0 | 90,0 | 100  |
| $x(mmol)$ |      | 0,90 | 1,35 | 1,65 | 1,95 | 2,25 | 2,45 | 2,65 | 2,80 | 2,90 |

32. Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à  $H_{(aq)}^+$ . On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k[H_{(aq)}^+]^{\alpha}$$

où  $\alpha$  est l'ordre de la réaction.

33. Définir la vitesse de la réaction par rapport à  $[H_{(aq)}^+]$ .

34. Etablir la relation entre  $[H_{(aq)}^+]$  et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à  $H_{(aq)}^+$ . Etablir alors la relation suivante :

$$x = kV_0t$$

35. Etablir la relation entre  $[H_{(aq)}^+]$  et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $H_{(aq)}^+$ . Etablir alors la relation suivante :

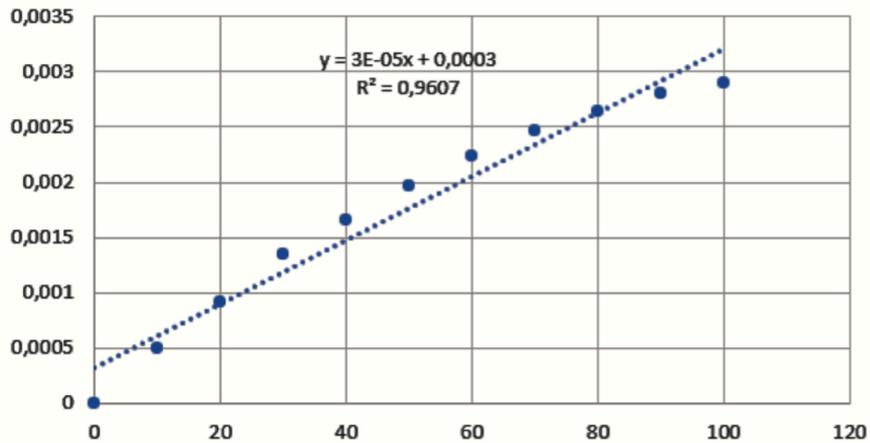
$$\ln \frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} = -2kt$$

36. Etablir la relation entre  $[H_{(aq)}^+]$  et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 2 par rapport à  $H_{(aq)}^+$ . Etablir alors la relation suivante :

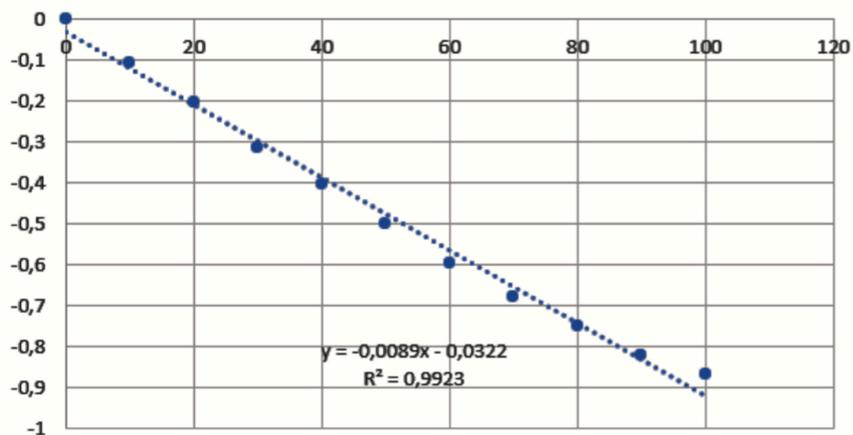
$$\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$$

On obtient les graphes suivants :

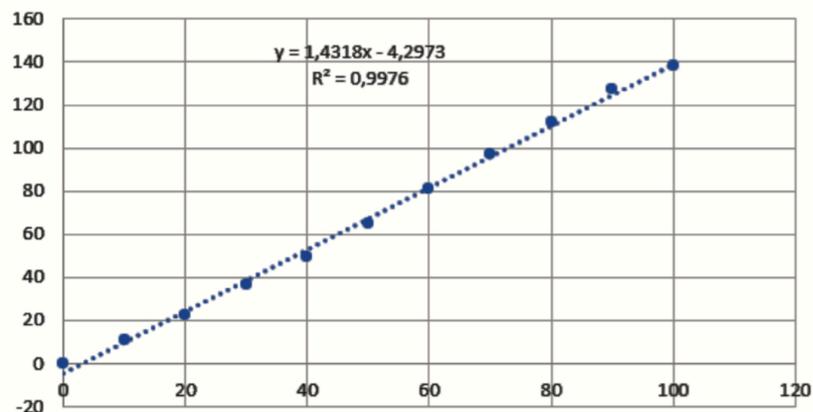
Graphe 1 :  $x = f(t)$   
x(mol)



Graphe 2 :  $\ln(1 - 200x) = f(t)$   
ln(1-200x)



Graphe 3 :  $\frac{1}{0,01-2x} - 100 = f(t)$   
1/(0,01-2x)-100



37. A l'aide des graphes déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.

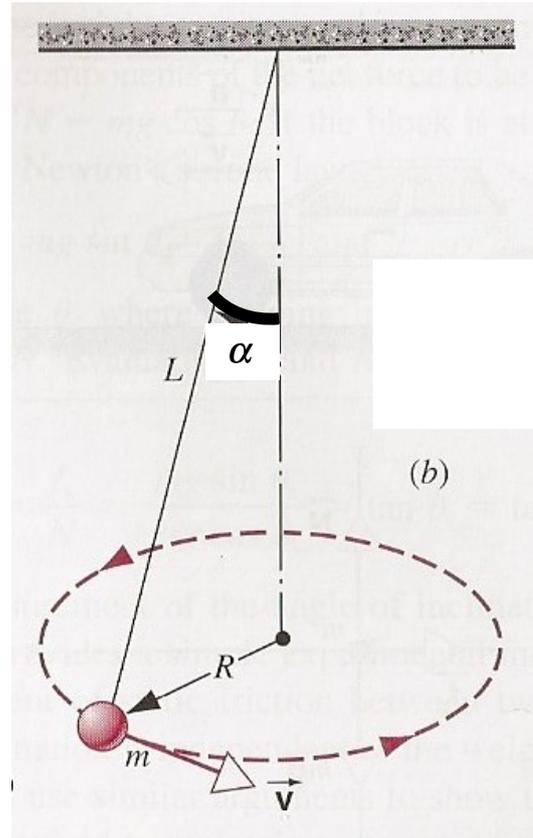
38. Que pensez-vous quant à la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?

## Problème 2: Un peu de mécanique

Dans chaque exercice, vous ferez un schéma clair de la situation avec en particulier le système de coordonnées choisi, le diagramme de force, etc.

### a) Pendule conique

Une masse  $m$  est attachée à une corde de longueur  $L = 1,2$  m et tourne à vitesse constante en décrivant un cercle comme indiqué sur le schéma ci-contre. La corde fait un angle  $\alpha = 25^\circ$  avec la verticale. Déterminez la période  $T$  de rotation de ce pendule conique.



### b) Distance d'arrêt

On considère une voiture qui se déplace sur une route horizontale avec une vitesse  $v_0 = 27$  m.s<sup>-1</sup>. Le conducteur appuie sur les freins ce qui amène la voiture à s'arrêter sans déraper. Le coefficient de frottement statique entre la route et les pneus vaut  $\mu_s = 0,60$ .

- Déterminez la distance minimale d'arrêt de la voiture.
- Pourquoi utilise-t-on le coefficient de frottement statique et pas le coefficient de frottement dynamique ?

