

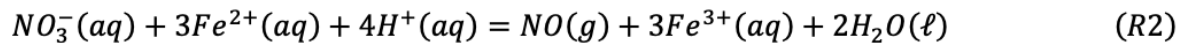
**Solutions aqueuses, oscillations libres**

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 : Titrage des ions nitrate dans un engrais (extrait banque PT)**

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate  $NO_3^-$ , qu'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse  $m = 400 \text{ mg}$  d'engrais liquide,  $5 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré et  $V_1 = 30,0 \text{ mL}$  d'une solution de sel de Mohr contenant des ions  $Fe^{2+}(aq)$  à la concentration  $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Le mélange est chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R2). Les ions  $Fe^{2+}(aq)$  sont introduits en excès.



Les ions  $Fe^{2+}(aq)$  restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium  $(2K^+, Cr_2O_7^{2-})(aq)$  de concentration  $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . L'équivalence est repérée pour un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

- Q17.** Proposer un schéma de Lewis pour l'ion nitrate  $NO_3^-$  (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène).
- Q18.** Déterminer, à 298 K, la constante d'équilibre de la réaction (R2) et commenter la valeur obtenue.
- Q19.** Établir l'équation de la réaction (R3) support du titrage des ions  $Fe^{2+}(aq)$  restants.
- Q20.** En déduire l'expression de la quantité  $n_1$  d'ions  $Fe^{2+}(aq)$  restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R2) en fonction de  $c_2$  et  $V_2$ , puis calculer  $n_1$ .
- Q21.** Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction  $n_1$ ,  $c_1$  et  $V_1$  puis réaliser l'application numérique.
- Q22.** En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.

Tableau périodique des éléments et électronégativités sur l'échelle de Pauling :

H 2.1																	He ---
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne ---
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar ---
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn ---
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7															

Les applications numériques seront réalisées avec les valeurs approchées suivantes :

- $\ln 10 \approx 2,3$
- $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à 298 K

Masse molaire de l'ion nitrate :  $M_{NO_3^-} = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_f H^\circ(P_4(s)) = 0 \qquad \Delta_f H^\circ(PH_3(g)) = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à pH = 0 et à 298 K :

	$Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$	$H_{2(g)}/H_{(aq)}^+$	$Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$	$NO_3^-_{(aq)}/NO_{(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$
$E^\circ / V$	-0,76	0	0,77	0,97	1,23

Quelques constantes thermodynamiques d'équilibre en solution aqueuse à 298 K :

Les constantes sont exprimées sous la forme  $pK = -\log_{10} K$ .

- Produit de solubilité de  $Zn(OH)_2(s)$  :  $pK_s = 17$
- Produit ionique de l'eau :  $pK_e = 14$

## **Problème 2 : solubilité du diiodate de baryum (extrait Banque PT)**

Le diiodate de baryum  $Ba(IO_3)_2(s)$  que l'on nommera par la suite iodate de baryum est un sel peu soluble en solution aqueuse dont il est possible de vérifier expérimentalement la solubilité selon le protocole suivant : Une solution saturée en iodate de baryum est filtrée pour éliminer le précipité. Un dosage par conductimétrie des ions baryum restant dans un volume donné du filtrat est effectué en les faisant précipiter par des ions sulfates à l'aide d'une solution de sulfate de sodium ( $2Na^+, SO_4^{2-}$ ). Parallèlement, il est possible de doser par oxydoréduction des ions iodate.

**Q32.** L'iode a pour numéro atomique  $Z = 53$ . Proposer une structure de Lewis et donner la géométrie de l'ion  $IO_3^-$ .

**Q33.** Ecrire l'équation de la réaction bilan de la dissolution du précipité d'iodate de baryum.

**Q34.** Exprimer le produit de solubilité  $K_s$  de l'iodate de baryum en fonction de la solubilité  $s$ .

### 1) Dosage conductimétrique.

On considère une solution saturée en iodate de baryum. On la filtre pour récupérer 100 mL de filtrat. Dans 50,0 mL du filtrat précédent, sont ajoutés environ 350 mL d'eau. La burette est remplie avec une solution de sulfate de sodium à  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le suivi du titrage par conductimétrie permet de tracer le graphe  $G = f(V)$ .

**Q35.** Ecrire l'équation de la réaction du titrage conductimétrique sachant que le sulfate de baryum est totalement insoluble en solution aqueuse.

**Q36.** Quel est le rôle des 350 mL d'eau ?

**Q37.** Tracer et expliquer l'allure de la courbe  $G = f(V)$ .

On donne (en  $10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) :

$$\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 ; \lambda^\circ(\text{OH}^-) = 20 ; \lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5 ; \lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) = 13 ; \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16 ; \lambda^\circ(\text{IO}_3^-) = 7$$

**Q38.** Calculer la concentration en baryum sachant que l'équivalence est atteinte pour un volume de 11,0 mL en sulfate de sodium.

### Problème 3 : oscillations amorties

#### B. Décrément logarithmique et détermination du coefficient de frottement fluide

Une masse  $m$  est attachée à un ressort de raideur  $k = 10 \text{ N.m}^{-1}$  et longueur à vide  $\ell_0 = 10 \text{ cm}$  fixé au point  $O$  (Fig. 23). En plus de son poids et de la force élastique du ressort, la masse est soumise à une force de frottement fluide  $\vec{F} = -h\vec{v}$ . Un capteur fournit l'évolution de l'abscisse  $u(t)$  de la masse par rapport à sa position d'équilibre au cours du temps (Fig. 24).

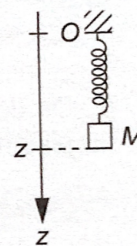


Figure 23

1. Établir l'équation d'évolution de l'abscisse  $z(t)$  de la masse. Quelle est la position d'équilibre  $z_{\text{eq}}$  ? En déduire une équation satisfaite par  $u(t) = z(t) - z_{\text{eq}}$ .

2. Exprimer la pulsation propre  $\omega_0$  et le facteur de qualité  $Q$  en fonction des données du problème.

3. Résoudre l'équation différentielle. Exprimer la pseudo-période  $T$  en fonction de  $T_0 = 2\pi / \omega_0$  et de  $Q$ .

4. Montrer que le *décrément logarithmique*  $\delta$  défini par  $\delta = \ln \frac{u(t)}{u(t+T)}$  est indépendant du temps et l'exprimer en fonction du facteur de qualité.

5. En utilisant les positions de la masse à chaque passage au maximum, comparer les données expérimentales à la modélisation précédente.

6. Commenter les résultats obtenus.

7. Estimer à l'aide des données expérimentales le facteur de qualité  $Q$  puis la pseudo-pulsation  $\Omega$ .

8. En déduire la valeur  $m$  de la masse et le coefficient  $h$  de frottement fluide.

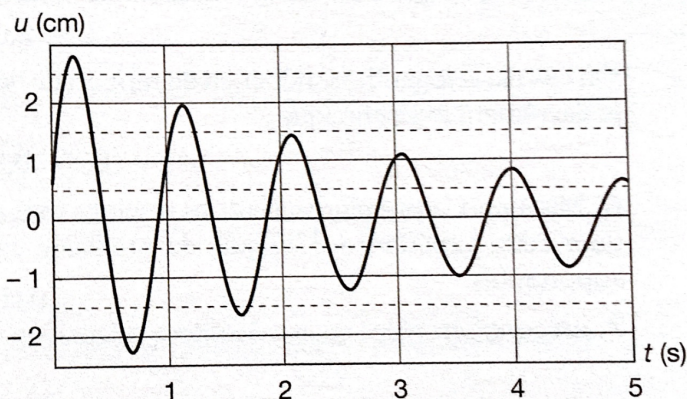


Figure 24

**BONUS)** A partir de l'équation différentielle en  $u(t)$ , faire apparaître un bilan énergétique dont on explicitera chaque terme.