

MPSI – CSI

Devoir de Physique - Chimie n°5

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée

Ce sujet comporte 4 exercices totalement indépendants qui peuvent être traités dans l'ordre souhaité.

L'exercice 1 est un exercice de cours. Les étudiants plus à l'aise traiteront **à la place** l'exercice 1bis en fin de sujet.

L'énoncé est constitué de 9 pages.

Consignes générales

- Lire la totalité de l'énoncé et commencer par les exercices les plus abordables.
- Un résultat d'une question précédente peut être admis pour poursuivre l'exercice.

Présentation de la copie :

- **Encadrer** les expressions littérales et souligner les résultats numériques.
- **Numéroter les pages** sous la forme x/nombre total de pages.

Rédaction :

- Faire des **schémas** grands, beaux, complets, lisibles.
- **Justifier toutes vos réponses.**
- Les **relations** doivent être **homogènes**.
- Applications numériques : nombre de chiffres significatifs adapté et avec **une unité**. Les résultats sans la bonne unité ne seront pas pris en compte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

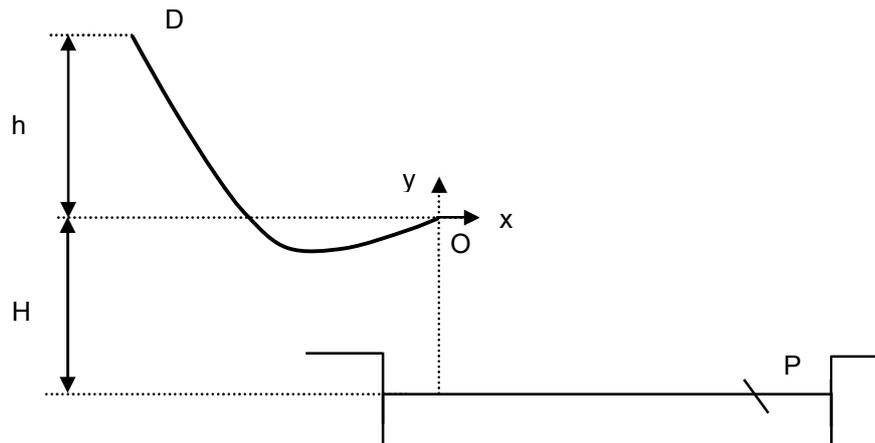
Exercice 1 : UN TOBOGGAN DE PLAGE

(d'après bac 2009)

Un enfant glisse le long d'un toboggan de plage. Pour l'exercice, l'enfant sera assimilé à un point matériel G et on négligera tout type de frottement ainsi que toutes les actions dues à l'air.

Un toboggan de plage est constitué par :

- une piste DO qui permet à un enfant partant de D **sans vitesse initiale** d'atteindre le point O avec un vecteur vitesse \vec{v}_O faisant un angle α avec l'horizontale ;
- une piscine de réception : la surface de l'eau se trouve à une distance H au-dessous de O .



Données :

- Masse de l'enfant : $m = 35 \text{ kg}$;
- Intensité de la pesanteur : $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$;
- Dénivellation $h = 5,0 \text{ m}$;
- Hauteur $H = 0,50 \text{ m}$;
- Angle $\alpha = 30^\circ$;
- On choisit l'altitude du point O comme référence pour l'énergie potentielle de pesanteur de l'enfant ; $E_{pp,O} = 0$ pour $y_0 = 0$.

1. Mouvement de l'enfant entre D et O

- Q1.** Donner l'expression de l'énergie mécanique $E_{m,D}$ de l'enfant au point D.
- Q2.** Donner l'expression de l'énergie mécanique $E_{m,O}$ de l'enfant au point O.
- Q3.** En déduire l'expression de la vitesse v_O de l'enfant en O en justifiant le raisonnement. Calculer alors cette vitesse.
- Q4.** En réalité, la vitesse en ce point est nettement inférieure et vaut $5,0 \text{ m.s}^{-1}$. Comment expliquez-vous cette différence ?
- Q5.** Déterminer le travail des forces de frottements entre D et O.

2. Étude de la chute de l'enfant dans l'eau

En O, origine du mouvement dans cette partie, on prendra $v_O = 5,0 \text{ m.s}^{-1}$.

- Q6.** En utilisant la deuxième loi de Newton, déterminer l'expression des composantes $a_x(t)$ et $a_y(t)$ du vecteur accélération.
- Q7.** Déterminer l'expression des composantes $v_x(t)$ et $v_y(t)$ du vecteur vitesse.
- Q8.** Déterminer l'expression des composantes $x(t)$ et $y(t)$ du vecteur position.
- Q9.** Montrer que l'expression de la trajectoire de l'enfant notée $y(x)$ a pour expression :

$$y(x) = -\frac{1}{2}g \cdot \frac{x^2}{v_O^2 \cdot \cos^2(\alpha)} + \tan(\alpha) \cdot x$$

- Q10.** En déduire la valeur de l'abscisse x_P du point d'impact P de l'enfant dans l'eau.
- Q11.** Déterminer la norme de la vitesse de l'enfant v_P lors de l'impact.

Exercice 2 : Teneur en élément azote d'un engrais

(d'après banque PT2020)

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium $NH_4NO_3(s)$. Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de l'élément azote N est de 34,4%.

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on prépare une solution en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de $V_0 = 250$ mL.

Puis on en prélève un volume $V_1 = 10,0$ mL que l'on introduit dans un bécher, et on dose les ions ammonium $NH_4^+(aq)$ présents dans ce bécher à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration $c = 0,200$ mol.L⁻¹. À l'équivalence, le volume de soude ajouté V_E est de 14,0 mL.

Données : pK_a du couple NH_4^+/NH_3 : 9,2 ; masse molaire de l'azote : $M = 14$ g/mol.

Q12. Le numéro atomique de l'azote N est $Z = 7$. Écrire sa structure électronique. Donner le schéma de Lewis de l'ammoniac NH_3 , et de l'ion ammonium NH_4^+ .

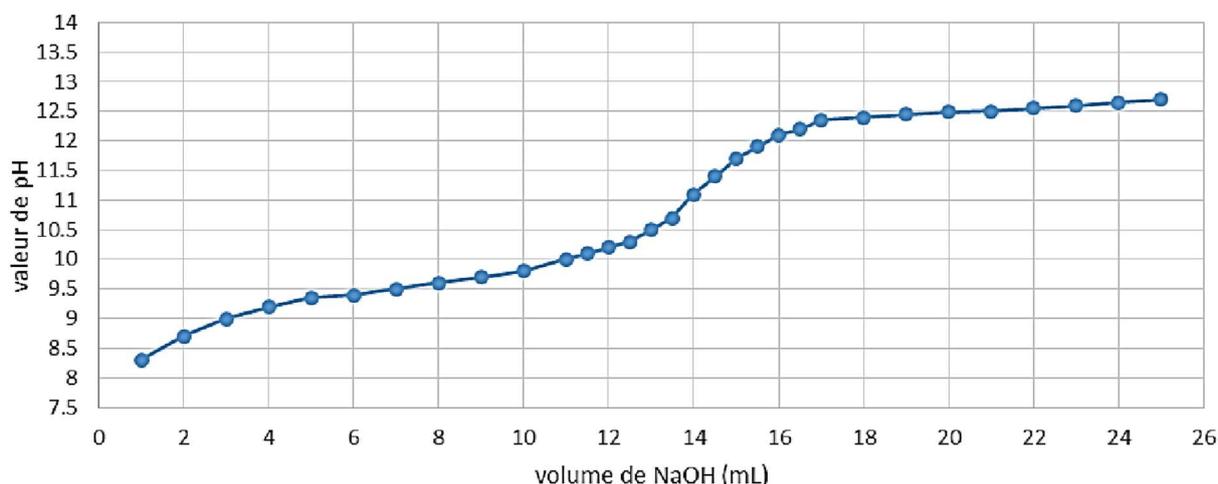
Q13. Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.

Q14. L'ion ammonium $NH_4^+(aq)$ est-il un acide ou une base selon Brønsted ? Justifier la réponse et donner l'espèce conjuguée du couple.

Q15. Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.

Q16. Faire le schéma annoté du montage utilisé pour le titrage.

Q17. La figure ci-après représente la courbe $pH = f(V)$, avec V le volume versé depuis la burette. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées de ce point.



Q18. Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.

Q19. Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions $NH_4^+(aq)$ dans la fiole jaugée en fonction des données.

Q20. L'application numérique donne $7,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions $NH_4^+(aq)$. En déduire la quantité de matière de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.

Q21. Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

Exercice 3 : Séparation des isotopes par spectrométrie de masse

(Centrale Supélec TSI 2012)

La France produit l'essentiel de son électricité — environ 75% — à partir de centrales électriques nucléaires. Ces centrales utilisent comme source d'énergie un « combustible » constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235, seul isotope fissile, afin d'atteindre une teneur de l'ordre de 4%. Avant utilisation dans une centrale, le minerai doit donc d'abord être traité afin de produire ce combustible.

Les deux principaux isotopes de l'uranium sont $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$ de masses molaires respectives $235,0439 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $238,0508 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'enrichissement de l'uranium a pour but d'élever la teneur en $^{235}_{92}\text{U}$ de l'uranium de départ à une valeur optimale pour l'application désirée. Une des méthodes est la spectrographie de masse qui reste la méthode la plus sensible d'analyse isotopique. Elle a été employée pendant la seconde Guerre Mondiale dans l'usine Y12 d'Oak Ridge dans des dispositifs appelés Calutrons.

Un Calutron est un spectrographe de masse constitué de plusieurs parties (cf. figure 1) :

- La chambre d'ionisation dans laquelle des atomes d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$ de masses respectives m_1 et m_2 portés à haute température sont ionisés en ions U^+ .

On considérera qu'à la sortie de cette chambre, en O_1 , la vitesse des ions est quasi nulle ;

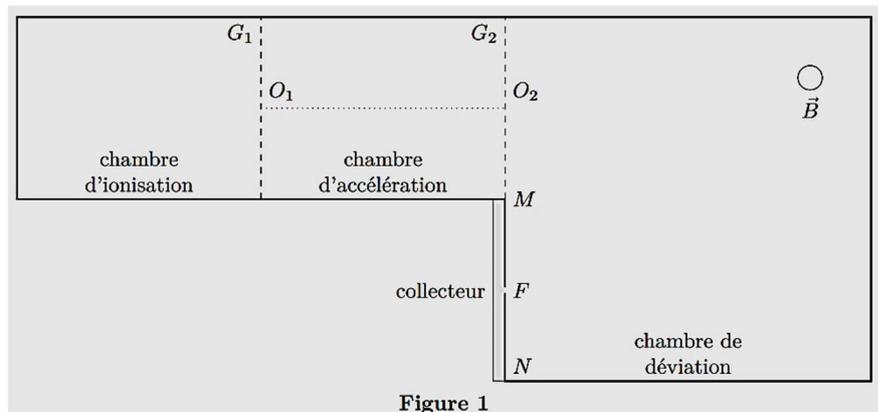


Figure 1

- La chambre d'accélération dans laquelle les ions sont accélérés entre O_1 et O_2 sous l'action d'une différence de potentiel établie entre les deux grilles G_1 et G_2 ;
- La chambre de déviation dans laquelle les ions sont déviés par un champ magnétique uniforme \vec{B} de direction perpendiculaire au plan de figure. Un collecteur d'ions est disposé entre M et N . Une fente centrée sur O_2 de largeur L dans le plan de la figure permet de choisir la largeur du faisceau incident. Une fente collectrice centrée sur F est placée entre M et N et a pour largeur L' dans le plan de la figure.

Les chambres sont sous vide. On négligera le poids des ions devant les autres forces et on admettra qu'à la sortie de la chambre d'accélération, les vecteurs vitesse des ions sont contenus dans le plan de la figure.

Données : charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
 masse du proton \approx masse du neutron : $m_p = m_n = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
 constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

A – Accélération des ions

Q22. Quel doit être le signe de la différence de potentiel $U = V_{G_1} - V_{G_2}$ pour que les ions soient accélérés entre O_1 et O_2 ?

Q23. Établir les expressions des vitesses v_1 et v_2 respectivement des ions $^{235}_{92}\text{U}^+$ et $^{238}_{92}\text{U}^+$ lorsqu'ils parviennent en O_2 en fonction de m_1 , m_2 , e et $U = V_{G_1} - V_{G_2}$.

Q24. L'énergie cinétique acquise par les ions en O_2 est de 15,0 keV ; en déduire la valeur de la tension U appliquée entre les deux grilles. Déterminer numériquement les vitesses v_1 et v_2 en respectant les chiffres significatifs.

B – Déviation des ions

- Q25.** Quel doit être le sens du champ magnétique \vec{B} régnant dans la chambre de déviation pour que les ions puissent atteindre le collecteur ?
- Q26.** En supposant que la trajectoire d'un faisceau homocinétique (même vitesse pour tous les ions du faisceau) d'ions ${}^{235}_{92}\text{U}^+$ est circulaire dans la zone où règne le champ magnétique, exprimer leur rayon de courbure R_1 en fonction de m_1 , e , U et $B = \|\vec{B}\|$. Faire de même pour un faisceau homocinétique d'ions ${}^{235}_{92}\text{U}^+$; on notera R_2 leur rayon de courbure.
- Q27.** Le collecteur du Calutron consiste en un récipient métallique muni d'une fente centrée en F de largeur L' qui permet de recueillir les isotopes 235. Quelle doit être la valeur du champ magnétique régnant dans le calutron sachant que F est placé à $D = 940$ mm de O_2 .
- Q28.** Le faisceau d'ions émis en O_2 est un faisceau parallèle dans le plan de la figure. La fente du collecteur a une largeur de $L' = 4,0$ mm dans le plan de la figure. Peut-il y avoir séparation isotopique dans le récipient du collecteur ?
- Q29.** L'intensité du faisceau utilisé dans un Calutron est de 100 mA. La source est alimentée en uranium contenant 0,7% de ${}^{235}_{92}\text{U}^+$ et 99,3% de ${}^{238}_{92}\text{U}^+$. Quelle quantité de l'isotope 235 le Calutron peut-il isoler en une année de fonctionnement continu ?

Exercice 4 : Autour du calcium (d'après banque PT2019)

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 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.

Donnée : constante des gaz parfait $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

PARTIE A : calcium dans le corps humain

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.

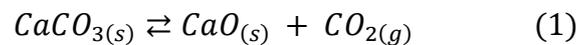
On donne : Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Ca : 40 ; P : 31 ; O : 16

- Q30.** En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.
- Q31.** 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 B : calcination du carbonate de calcium

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $CaO_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $Ca(OH)_{2(s)}$.

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :



À 1100 K, on introduit $n = 0,10$ mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V . Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction (1) de constante d'équilibre $K^0 = 0,20$.

Q32. Rappeler la définition du quotient de réaction.

Q33. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autres.

Q34. Comment le système évolue-t-il compte tenu de l'état initial ?

Q35. Dans un récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 0,10 mol de carbonate de calcium. Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? Quelle est la composition du système à l'équilibre ?

Q36. On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle serait la composition du système à l'équilibre ? Est-ce possible ? Justifier en caractérisant la réaction. Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

Q37. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable.

PARTIE C : solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

Q38. Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

Q39. Etablir le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées : ion carbonate, ion hydrogénocarbonate, acide carbonique. On donne les constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 qui est la forme aqueuse du dioxyde de carbone à 298 K : $K_{a1} = 10^{-6,4}$ et $K_{a2} = 10^{-10,3}$.

Q40. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium. En déduire sa valeur à 298 K. On donne la constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K :

$$K_s = 10^{-8,4}$$

Q41. La valeur expérimentale est de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Proposer une explication quant à la valeur différente obtenue dans la question précédente.

Q42. Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

Q43. On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

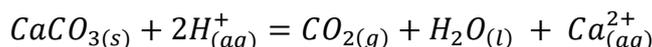
Q44. En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

PARTIE D : cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

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 $CaCO_{3(s)}$ et un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction s'écrit :



où la notation H^+ désigne ici une notation simplifiée de l'ion oxonium H_3O^+ .

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

Q45. 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 $V = 1,0 \text{ L}$ à la température de 25°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
$p_{CO_2}(\text{Pa})$	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

Q46. Etablir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone $n(CO_{2(g)})$ à chaque instant t en fonction de p_{CO_2} .

Q47. Etablir la relation entre l'avancement molaire x et $n(CO_{2(g)})$. Effectuer l'application numérique à $t = 100 \text{ s}$ afin de compléter le tableau de valeurs suivant. On prendra $\frac{1}{RT} \approx 4.10^{-4} \text{ J.mol}^{-1}$.

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

Q48. Exprimer la relation entre $[H_{(aq)}^+]$ et le pH mesuré. Quelle relation existe-t-il entre n_{H^+} et $[H_{(aq)}^+]$ à tout instant ? Etablir la relation entre n_{H^+} et l'avancement molaire x . Effectuer l'application numérique à $t = 10,0 \text{ s}$ 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
$x(\text{mmol})$		0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

Q49. 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 :

$$v = k \cdot [H_{(aq)}^+]^\alpha \quad \text{où } \alpha \text{ est l'ordre de la réaction.}$$

Q50. Définir la vitesse de la réaction par rapport à $[H_{(aq)}^+]$.

Q51. 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 :

$$x = k \cdot V_0 \cdot t$$

Q52. 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 :

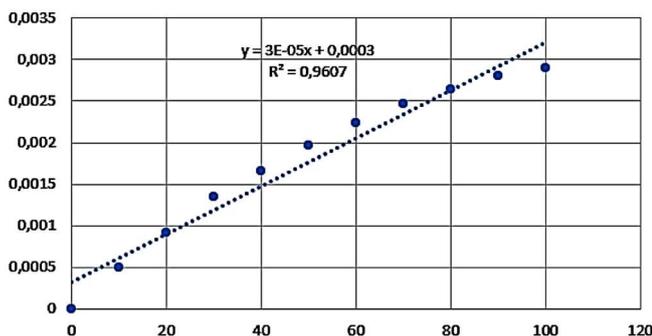
$$\ln\left(\frac{c_a \cdot V_0 - 2 \cdot x}{c_a \cdot V_0}\right) = -2k \cdot t$$

Q53. 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 :

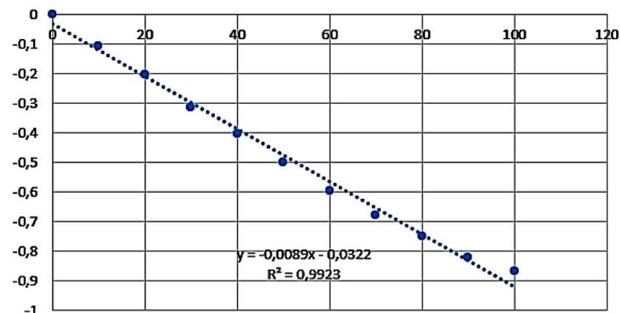
$$\frac{1}{c_a \cdot V_0 - 2 \cdot x} - \frac{1}{c_a \cdot V_0} = \frac{2k \cdot t}{V_0}$$

On obtient les graphes suivants :

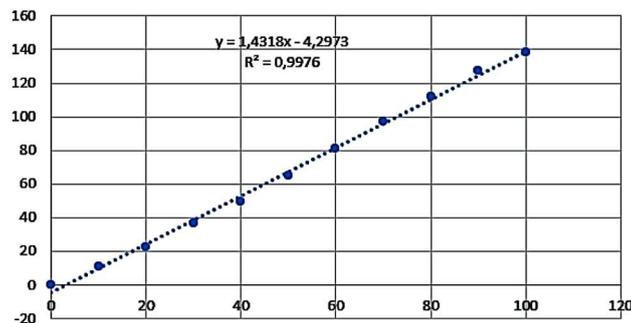
Graphe 1 : $x = f(t)$
x(mol)



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



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



Q54. A l'aide des graphes, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.

Q55. Que pensez-vous quant à la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?

Exercice 1bis : Des toboggans sous contrôle

(d'après Centrale-Supélec TSI2018)

Les toboggans font aujourd'hui parti des incontournables d'un centre aquatique. De nombreux toboggans présentent des enroulements plus ou moins complexes.

On étudie le toboggan présenté sur la photo ci-dessous et composé d'un enroulement hélicoïdal d'approximativement $n = 2,3$ tours. Le rayon moyen est estimé à $R = 2,0$ m et la hauteur de l'ensemble est $h = 4,0$ m. On néglige les frottements.

On prendra $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.



On note $\theta > 0$ la position angulaire du baigneur dans le toboggan relativement à la position de départ, d'altitude $z_0 = 0$. Le baigneur suit la trajectoire d'équation $r = R$, $z = \alpha \cdot \theta$, l'axe $(z'z)$ étant orienté selon la verticale descendante.

Q56. Déterminer la valeur de α .

Q57. Calculer la valeur de la vitesse atteinte en sortie du toboggan, le départ se faisant sans vitesse initiale.

Afin d'éviter d'éventuelles collisions, le toboggan est équipé au point de départ d'un feu qui passe au vert toutes les t_f secondes. On impose une marge de $t_m = 5$ s en plus de la durée de parcours dans le toboggan.

Q58. Calculer t_f .