

DE LA MÉCA ET DE LA CHIMIE

I. Mesure de viscosité dans une éprouvette**I.1** Chute dans le fluide.**I.1.a** Une pression est une force par unité de surface :

$$\dim(\eta r v) = \left(\frac{\dim(F)}{L^2} \cdot T \right) \cdot L \cdot (L \cdot T^{-1}) = \dim(F) \quad \text{Le résultat est bien homogène.}$$

I.1.b i. — Référentiel : référentiel terrestre supposé galiléen ;
 — Système : bille ponctuelle m ;
 — Hypothèses : frottements fluides et poussée d'Archimède pris en compte ;
 — Bilan des actions s'exerçant sur m :

- son poids : $\vec{P} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 \vec{g}$;
- la poussée d'Archimède : $\vec{\Pi} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \rho \vec{g}$;
- la force de frottement : $\vec{F} = -6\pi \eta r \vec{v}$.

D'où
$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_0 - \rho) \vec{g} - 6\pi \eta r \vec{v}$$

ou encore
$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \vec{g} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{2\rho_0 r^2}{9\eta}$$

ii. La résolution des équations de projection selon x et z permet d'obtenir facilement l'expression globale à partir de la condition initiale $\vec{v}(0) = \vec{v}_A$,

$$\vec{v}(t) = e^{-t/\tau} \vec{v}_A + \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \tau (1 - e^{-t/\tau}) \vec{g}$$

iii. $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-t/\tau} = 0$, d'où
$$\vec{v}_{\text{lim}} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \tau \vec{g}$$

iv.
$$\text{On prend } \Delta t = 5\tau$$

v. On a
$$v_{\text{lim}} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \frac{2\rho_0 r^2}{9\eta} g$$

d'où
$$\eta = \frac{(\rho_0 - \rho) 2r^2}{9 v_{\text{lim}}} g \quad \text{et} \quad \tau = \frac{v_{\text{lim}} \rho_0}{g (\rho_0 - \rho)}$$

Applications numériques :

$$\eta = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ Pa.s} \quad \text{et} \quad \tau = 1,40 \cdot 10^1 \text{ ms}$$

vi. Si on double la valeur du rayon, les valeurs de v_{lim} et Δt quadruplent car elles sont proportionnelles à r^2 . Cela s'explique par le fait que, même si la force de frottement est plus importante (augmentation en r), la masse de la bille augmente bien plus (en r^3).

- I.1.c** i. Commençons par le déplacement horizontal. On a $x(t) = x_A + \int_0^t v_x(t) dt$, d'où

$$x(t) = x_A + v_A \cos \alpha (1 - e^{-t/\tau}) \tau$$

De la même manière $z(t) = 0 + \int_0^t v_z(t) dt = \int_0^t [-v_{\text{lim}} + (v_{\text{lim}} - v_A \sin \alpha) e^{-t/\tau}] dt$, d'où

$$z(t) = -v_{\text{lim}} t + (v_{\text{lim}} - v_A \sin \alpha) (1 - e^{-t/\tau}) \tau$$

- ii. On raisonne bien ici dans le modèle de la bille ponctuelle (r négligé). La position horizontale est bornée et impose donc le rayon minimal de l'éprouvette

$$R_{e0} = \lim_{t \rightarrow +\infty} (x(t) - x_A) = v_A \cos \alpha \tau = 1,2 \text{ cm}$$

La hauteur verticale doit être suffisante pour que l'on ait le temps d'atteindre v_{lim}

$$h_{e0} \geq |z(\Delta t)| \simeq v_{\text{lim}} \Delta t - (v_{\text{lim}} - v_A \sin \alpha) \tau = 1,3 \text{ cm}$$

L'éprouvette choisie est donc bien adaptée puisque $R_e > R_{e0}$ et $h_e > h_{e0}$.

I.2 Phase de lancé

- I.2.a** Lors du mouvement de O à A, la bille n'est soumise qu'à son poids et à la poussée d'Archimède (négligeable dans l'air) dont les énergies potentielles ne dépendent que de l'altitude. Par conséquent, l'énergie mécanique étant conservée et l'énergie potentielle étant la même aux deux points, on a identité des énergies cinétiques donc, en norme, $v_O = v_A$. Vu la direction de la planche d'envol, nécessairement

$$\vec{v}_O = v_A (\cos \alpha \vec{e}_x + \sin \alpha \vec{e}_z)$$

- I.2.b** L'intégration immédiate des équations horaires pour une particule soumise uniquement à son poids partant du point O avec une vitesse $\vec{v}_O$ donne (en redéfinissant l'origine des temps pour un départ en O à $t = 0$)

$$\begin{cases} x(t) = (v_A \cos \alpha) t \\ z(t) = -\frac{1}{2} g t^2 + (v_A \sin \alpha) t \end{cases}$$

Il y a deux instants $t = 0$ et $t = 2v_A \sin \alpha / g$ pour lesquels on a $z = 0$. Le premier correspond au point O, le second au point A. On doit donc avoir la relation

$$x_A = \frac{v_A^2 \sin(2\alpha)}{g} = 8,8 \text{ cm}$$

- I.2.c** Seules des forces conservatives (le poids) ou ne travaillant pas (réaction normale) agissent sur la bille lors de son déplacement le long du plan incliné. On peut donc utiliser la conservation de l'énergie mécanique :

$$\frac{1}{2} m v_{\text{init}}^2 - m g h_e = E_{\text{m,init}} = E_{\text{m,O}} = \frac{1}{2} m v_O^2 = \frac{1}{2} m v_A^2$$

d'où

$$v_{\text{init}} = \sqrt{v_A^2 + 2g h_e} = 2,0 \text{ m.s}^{-1}$$

I.3 Expérimentations

I.3.a Pour utiliser le même protocole, il suffit que la bille ne tape pas dans l'éprouvette et monte donc suffisamment en altitude. Par symétrie de la trajectoire parabolique, il suffit que pour $x(t_1) = R_e$, c'est-à-dire $t_1 = R_e/(v_A \cos \alpha)$, on ait $z(t_1) > h - h_e$. D'où

$$h - h_e < R_e \tan \alpha - \frac{g R_e^2}{2 v_A^2 \cos^2 \alpha} = 0,89 \text{ cm} \quad \text{et} \quad h < 15,9 \text{ cm}$$

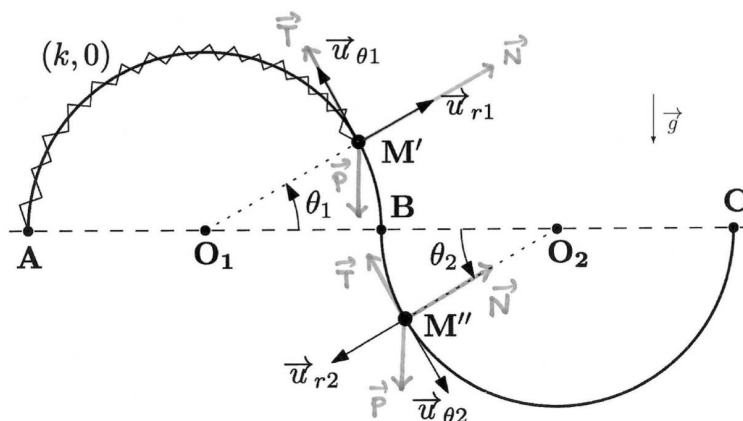
I.3.b À la limite, il faut que l'altitude maximale atteinte lors de la trajectoire vaille $h - h_e$. Or celle-ci est atteinte (par symétrie) pour $x = x_A/2$ alors égal à R_e . On a donc la même expression que précédemment mais avec α tel que $x_A = 2R_e = v_A^2 \sin(2\alpha)/g$, d'où, puisqu'on cherche la trajectoire la plus haute,

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[\pi - \text{Arcsin} \left(\frac{2R_e g}{v_A^2} \right) \right] = 78^\circ \quad \text{et} \quad h - h_e = 4,9 \text{ cm}$$

II. Oscillateur

- II.1**
- Référentiel : référentiel terrestre supposé galiléen ;
 - Système : anneau assimilé à un point matériel M de masse m ;
 - Hypothèses : pas de frottements ;
 - Bilan des actions s'exerçant sur M sur la portion AB :
 - ★ le poids : $\vec{P} = m \vec{g} = -mg (\sin(\theta_1) \vec{u}_{r1} + \cos \theta_1 \vec{u}_{\theta1})$
 - ★ l'action normale du fil : $\vec{N} = N \vec{u}_{r1}$
 - ★ la force de rappel du ressort : $\vec{T} = -k (\ell_1 - \ell_0) \vec{u}_{all1}$ avec $\ell_1 = R(\pi - \theta_1)$, $\ell_0 = 0$ et $\vec{u}_{all1} = -\vec{u}_{\theta1}$.
On a donc $\vec{T} = k R(\pi - \theta_1) \vec{u}_{\theta1}$.

Ces forces sont représentées sur le schéma ci-après :



- II.2**
- le poids est une force conservative qui dérive de l'énergie potentielle de pesanteur $E_{pp} = mgz + C^{te}$, avec $z = R \sin(\theta_1)$ en prenant l'origine de l'axe des z en O_1 .

On a donc

$$E_{pp} = mgR \sin(\theta_1) + C_1^{te}$$

- la force de rappel du ressort est conservative et dérive de l'énergie potentielle élastique :

$$E_{pe} = \frac{1}{2} k R^2 (\pi - \theta_1)^2 + C_2^{te}$$

L'énergie potentielle totale s'écrit ainsi :

$$E_p(\theta_1) = E_{pp} + E_{pe} = mgR \sin(\theta_1) + \frac{1}{2}kR^2 (\pi - \theta_1)^2 + C^{te}$$

La constante est telle que $E_p(A) = E_p(\theta_1 = \pi) = 0$. On en déduit $C^{te} = 0$ et finalement :

$$E_p(\theta_1) = mgR \sin(\theta_1) + \frac{1}{2}kR^2 (\pi - \theta_1)^2$$

II.3 La force $\vec{N}$ n'est pas conservative. Toutefois, étant perpendiculaire au vecteur vitesse, elle ne travaille pas.

L'énergie mécanique totale du système se conserve.

II.4 cf. question 1 :

$$\theta_1 = \pi - \frac{\ell}{R}$$

II.5 On en déduit $E_p(\ell) = mgR \sin\left(\pi - \frac{\ell}{R}\right) + \frac{1}{2}kR^2 \left(\pi - \left(\pi - \frac{\ell}{R}\right)\right)^2$

ou encore

$$E_p(\ell) = mgR \sin\left(\frac{\ell}{R}\right) + \frac{1}{2}k\ell^2$$

II.6 • Bilan des actions s'exerçant sur M sur la portion BC :
 ★ le poids : $\vec{P} = m\vec{g} = mg (\sin(\theta_2)\vec{u}_{r_2} + \cos\theta_2\vec{u}_{\theta_2})$;
 ★ l'action normale du fil : $\vec{N} = N\vec{u}_{r_2}$;
 ★ la force de rappel du ressort : $\vec{T} = -k(\ell_2 - \ell_0)\vec{u}_{all2}$ avec $\ell_2 = R(\pi + \theta_2)$, $\ell_0 = 0$ et $\vec{u}_{all2} = \vec{u}_{\theta_2}$.
 On a donc $\vec{T} = -kR(\pi + \theta_2)\vec{u}_{\theta_2}$.

Ces forces sont représentées sur le schéma ci-avant.

II.7 • L'énergie potentielle de pesanteur s'écrit ici $E_{pp} = mgz + C^{te}$, avec $z = -R \sin(\theta_2)$.

On a donc

$$E_{pp} = -mgR \sin(\theta_2) + C_1^{te}$$

• L'énergie potentielle élastique s'écrit quant à elle :

$$E_{pe} = \frac{1}{2}kR^2 (\pi + \theta_1)^2 + C_2^{te}$$

L'énergie potentielle totale s'écrit ainsi :

$$E_p(\theta_2) = E_{pp} + E_{pe} = -mgR \sin(\theta_2) + \frac{1}{2}kR^2 (\pi + \theta_2)^2 + C^{te}$$

L'énergie potentielle étant continue en B, on doit avoir $E_p(\theta_1 = 0) = E_p(\theta_2 = 0)$. Ainsi :

$$\frac{1}{2}kR^2 (\pi)^2 = \frac{1}{2}kR^2 (\pi)^2 + C^{te} \quad \Leftrightarrow \quad C^{te} = 0$$

Et finalement

$$E_p(\theta_2) = -mgR \sin(\theta_2) + \frac{1}{2}kR^2 (\pi + \theta_2)^2$$

II.8 cf. question 6 :

$$\theta_2 = \frac{\ell}{R} - \pi$$

II.9 L'énergie potentielle totale $E_p(\ell)$ du point M s'écrit donc sur cette portion :

$$E_p(\ell) = -mgR \sin\left(\frac{\ell}{R} - \pi\right) + \frac{1}{2}kR^2 \left(\pi + \frac{\ell}{R} - \pi\right)^2$$

ou encore

$$E_p(\ell) = mgR \sin\left(\frac{\ell}{R}\right) + \frac{1}{2}k\ell^2$$

L'expression de $E_p(\ell)$ est identique à celle obtenue à la question 5. On peut donc l'utiliser quelle que soit la position de M sur le fil.

II.10 L'équation vérifiée par ℓ_e est $\frac{dE_p}{d\ell}(\ell_e) = 0$

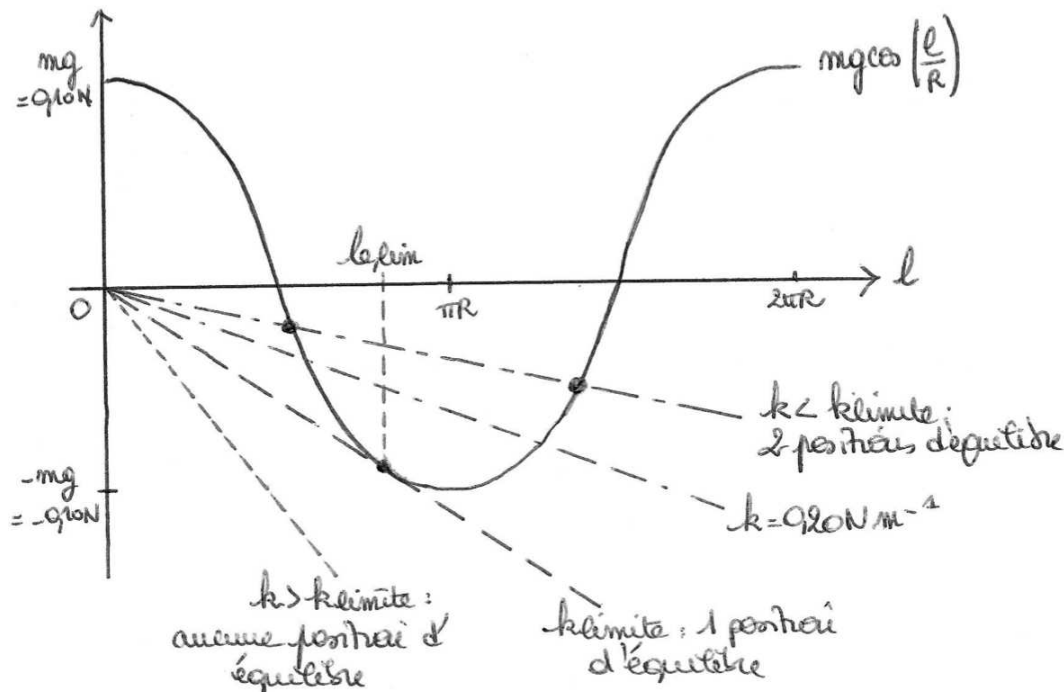
d'où

$$mg \cos\left(\frac{\ell_e}{R}\right) + k\ell_e = 0$$

II.11 On peut réécrire l'équation

$$mg \cos\left(\frac{\ell_e}{R}\right) = -k\ell_e$$

La ou les position(s) d'équilibre correspondra(ont) à l'(aux) intersection(s) de la sinusoïde avec la droite linéaire de pente $-k$.



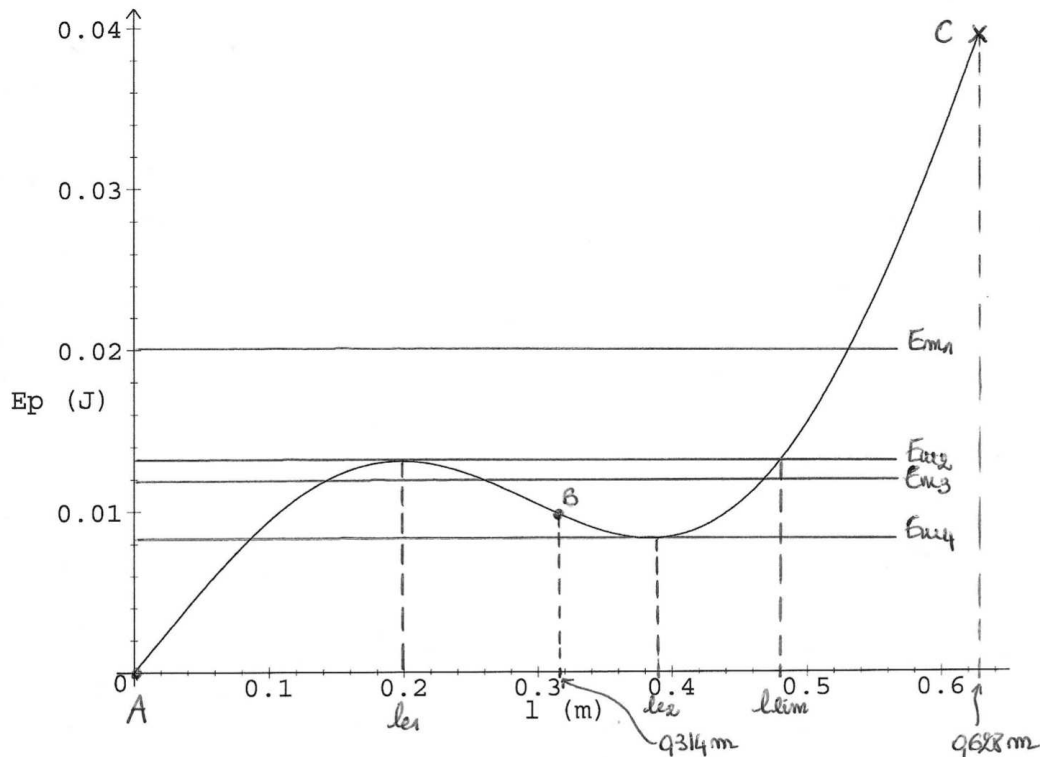
II.12 Il s'agit du cas où la droite est tangente à la sinusoïde. On en déduit graphiquement :

$$\ell_{e,\text{lim}} \approx 25 \text{ cm} \quad \text{et} \quad k_{\text{lim}} \approx 0,35 \text{ N.m}^{-1}$$

Comme $\ell_{e,\text{lim}} < \pi R$, cette position d'équilibre se trouve sur le 1/2-cercle AB.

II.13 En reportant la droite correspondante sur le graphe de la question 11, et en comparant à k_{lim} , on constate qu'on observera 2 positions d'équilibre, placée de part et d'autre du point B.

II.14 Le graphe annoté est le suivant :



Les positions d'équilibre sont des extrêma de E_p . On observe bien deux positions d'équilibre de part et d'autre du point B :

- ★ ℓ_{e1} , qui est instable car elle correspond à un maximum d' E_p ;
- ★ ℓ_{e2} , qui est stable car elle correspond à un minimum d' E_p .

II.15 Le système est conservatif, donc $E_m = C^{te} = E_m(t = 0)$. Comme l'anneau est lâché sans vitesse initiale, $E_c(t = 0) = 0$ et $E_m(t = 0) = E_p(\ell_0)$. On peut donc raisonner en traçant les droites $E_m = C^{te}$:

- ★ $\ell_0 > \ell_{lim}$ ($E_m = E_{m1}$) : ℓ décroît jusqu'à atteindre 0 : l'anneau coulisse jusqu'en A.
- ★ $\ell_0 = \ell_{lim}$ ($E_m = E_{m2}$) : ℓ décroît jusqu'à ℓ_{e1} , où l'anneau s'immobilise.
- ★ $\ell_{e1} < \ell_0 < \ell_{lim}$ ($E_m = E_{m3}$) : ℓ oscille autour de ℓ_{e2} .
- ★ $\ell_0 = \ell_{e1}$ ($E_m = E_{m2}$) ou $\ell_0 = \ell_{e2}$ ($E_m = E_{m4}$) : l'anneau reste immobile.
- ★ $\ell_0 < \ell_{e1}$ ($E_m = E_{m3}$) : ℓ décroît jusqu'à atteindre 0 : l'anneau coulisse jusqu'en A.

II.16 Linéarisation autour d'une position d'équilibre stable.

II.16.a Par définition

$$E_m = E_p + E_c$$

Donc

$$E_m = mgR \sin\left(\frac{\ell}{R}\right) + \frac{1}{2}k\ell^2 + \frac{1}{2}m\dot{\ell}^2$$

II.16.b Le système est conservatif :

$$\frac{dE_m}{dt} = 0$$

Cela se traduit par

$$mg\dot{\ell} \cos\left(\frac{\ell}{R}\right) + k\ell\dot{\ell} + m\dot{\ell}\ddot{\ell} = 0$$

En simplifiant par $m\dot{\ell} \neq 0$, il vient :

$$\ddot{\ell} + g \cos\left(\frac{\ell}{R}\right) + \frac{k}{m}\ell = 0.$$

II.16.c Poser $L = \ell - \ell_{e2}$ revient à remplacer ℓ par $L + \ell_{e2}$. Ainsi, l'équation différentielle précédente s'écrit :

$$\ddot{L} + g \cos\left(\frac{L + \ell_{e2}}{R}\right) + \frac{k}{m} [L + \ell_{e2}] = 0$$

En développant le cosinus, il vient :

$$\ddot{L} + g \left[\cos\left(\frac{L}{R}\right) \cos\left(\frac{\ell_{e2}}{R}\right) - \sin\left(\frac{L}{R}\right) \sin\left(\frac{\ell_{e2}}{R}\right) \right] + \frac{k}{m} [L + \ell_{e2}] = 0$$

Puisque $\frac{L}{R} \ll 1$, on peut développer à l'ordre 1 les fonctions trigonométriques :

$$\ddot{L} + g \left[1 \times \cos\left(\frac{\ell_{e2}}{R}\right) - \frac{L}{R} \times \sin\left(\frac{\ell_{e2}}{R}\right) \right] + \frac{k}{m} [L + \ell_{e2}] = 0$$

L'équation de la question 10. permet de simplifier pour obtenir finalement :

$$\ddot{L} + \underbrace{\left[\frac{k}{m} - \frac{g}{R} \sin\left(\frac{\ell_{e2}}{R}\right) \right]}_{>0} L = 0$$

II.16.d On reconnaît l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique de pulsation propre :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{g}{R} \sin\left(\frac{\ell_{e2}}{R}\right)}$$

On observera des oscillations sinusoïdales :

$$\text{d'amplitude } \ell_0 - \ell_{e2} \approx 1 \text{ cm et période propre } T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} \approx 0,67 \text{ s.}$$

III. Le béton (d'après Mines-Ponts MP 2016)

III.1 La quantité de matière n_{ciment} de ciment est

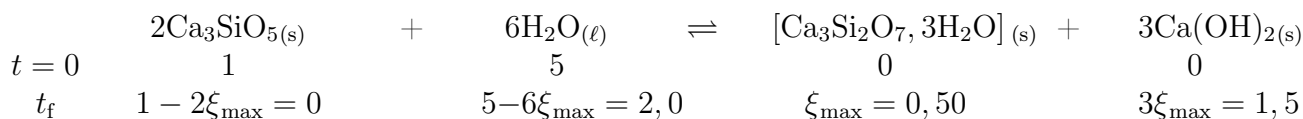
$$n_{\text{ciment}} = \frac{m_{\text{ciment}}}{M_{\text{ciment}}} = \frac{228}{228} = 1,0 \text{ mol}$$

La quantité de matière n_{eau} d'eau est

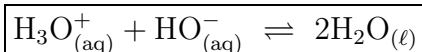
$$n_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{90}{18} = 5,0 \text{ mol}$$

$$\text{Comme } \frac{n_{\text{ciment}}}{2} < \frac{n_{\text{eau}}}{6}, \text{ on en déduit que le ciment est réactif limitant.}$$

Tableau d'avancement molaire :



III.2 La réaction de titrage est



$$\text{La constante d'équilibre est } K_1^0 = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

III.3 La solution prélevée à la surface du béton contient des ions Ca^{2+} et des ions HO^- . Notons C_0 la concentration en ions HO^- dans cette solution. Le pH de la solution sera donné par

$$\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 + \log \left(\frac{C_0}{c^0} \right)$$

La concentration C_0 est obtenue en écrivant la relation à l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{dosé}}^{\text{initial}}}{\alpha_{\text{dosé}}} = \frac{n_{\text{dosant}}^{\text{versé}}}{\alpha_{\text{dosant}}}$$

On a ainsi à l'équivalence $C_0 V_0 = c V_{\text{éq}}$

Le volume $V_{\text{éq}}$ est lu sur le graphe du titrage comme étant le volume pour lequel il y a rupture de la pente de la droite, soit $V_{\text{éq}} = 1,0 \text{ mL}$.

d'où

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{c V_{\text{éq}}}{c^0 V_0} \right)$$

Application numérique :

$$\text{pH} = 11,7$$

III.4 La conductivité de la solution s'écrit $\sigma = \sum_{i=1}^n C_i \lambda_i^0$.

- ★ Pour $V < V_{\text{éq}}$: $[\text{HO}^-]$ diminue et $[\text{Cl}^-]$ augmente. Comme $\lambda^0(\text{HO}^-) \approx 3\lambda^0(\text{Cl}^-)$, on en déduit que σ décroît et que la pente p_1 de la droite est négative.
- ★ Pour $V > V_{\text{éq}}$: H_3O^+ et Cl^- sont versés en excès donc σ croît fortement et la pente p_2 de la droite est positive.

III.5 Dans la conductivité $\sigma = \sum_{i=1}^n C_i \lambda_i^0$, seule la partie qui est fonction du volume V détermine la pente.

Dressons un tableau avec les concentrations en les différentes espèces HO^- , Ca^{2+} , Cl^- et H_3O^+ :

	HO^-	Ca^{2+}	Cl^-	H_3O^+
$V < V_{\text{éq}}$	$\frac{C_0 V_0 - CV}{V_{\text{tot}}}$	$\frac{C'_0 V_0}{V_{\text{tot}}}$	$\frac{CV}{V_{\text{tot}}}$	0
$V > V_{\text{éq}}$	0	$\frac{C'_0 V_0}{V_{\text{tot}}}$	$\frac{CV}{V_{\text{tot}}}$	$\frac{cV - C_0 V_0}{V_{\text{tot}}}$

D'où
$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\frac{CV}{V_{\text{tot}}} (\lambda^0(\text{Cl}^-) + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+))}{\frac{CV}{V_{\text{tot}}} (\lambda^0(\text{Cl}^-) - \lambda^0(\text{HO}^-))}$$

Application numérique :

$$\frac{p_2}{p_1} = -3,5$$

Sur le graphe, on peut calculer :

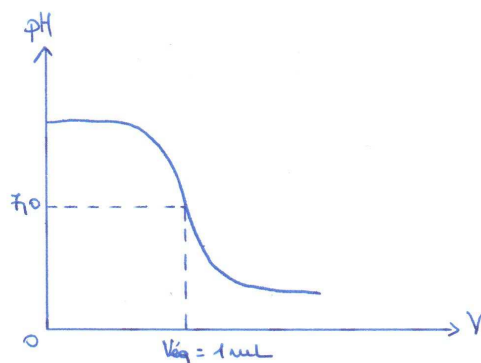
$$p_1 = \frac{\Delta\sigma}{\Delta V} = \frac{-0,065 \text{ S.m}^{-1}}{1 \text{ mL}} = -0,065 \text{ S.m}^{-1}.\text{mL}^{-1}$$

et
$$p_2 = \frac{\Delta\sigma}{\Delta V} = \frac{0,17 \text{ S.m}^{-1}}{0,8 \text{ mL}} = 0,21 \text{ S.m}^{-1}.\text{mL}^{-1}$$

d'où

$$\frac{p_2}{p_1} = -3,2$$

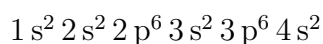
III.6 L'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique est la suivante :



Le pH au point équivalent lors du dosage de l'acide fort H_3O^+ par la base forte HO^- vaut 7.

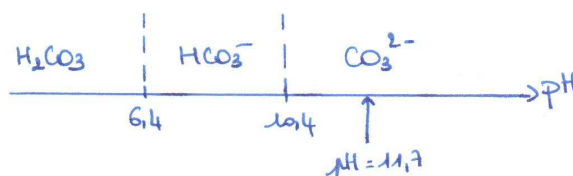
En effet, à l'équivalence, comme tous les ions HO^- de la solution de surface du béton auront été consommés par les ions H_3O^+ , il ne restera plus en solution que les ions H_3O^+ et HO^- issus de la réaction d'auto-protolyse de l'eau, soit donc à une concentration égale à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

III.7 Les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental sont les règles de Pauli et de Klechkowski. Si on inscrit les case quantiques pour les électrons de valence, la règle de Hund est nécessaire également. Pour le calcium, on obtient :



Le calcium forme des ions Ca^{2+} de façon privilégiée car il a deux électrons de valence qu'il cherchera à céder pour acquérir la structure électronique du gaz noble qui le précède dans la classification périodique (l'argon).

III.8 En utilisant la relation d'Henderson $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}\right)$, le diagramme de prédominance est le suivant :



D'après le pH de la solution à la surface du béton ($\text{pH} = 11,7$), CO_3^{2-} est la forme sous laquelle le trouve le dioxyde de carbone dissous.

III.9 Carbonatation $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{HO}^-_{(aq)}$

de constante
$$K_2^0 = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2}{c^0 [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}$$

ou encore
$$K_2^0 = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}}{(c^0)^2} \times \frac{(c^0)^3}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

d'où

$$K_2^0 = \frac{K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{K_s(\text{CaCO}_3)}$$

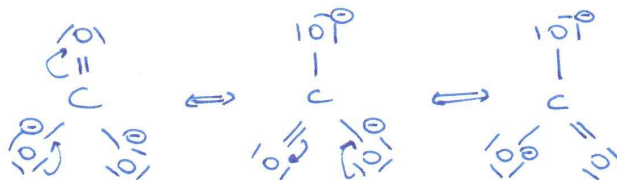
Application numérique :

$$K_2^0 = 1,7 \cdot 10^3 \gg 1$$

La carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée.

III.10

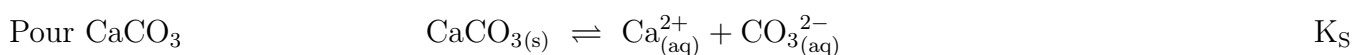
Il y a $N_e = 4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ électrons à répartir, sous la forme de 12 doublets. Le schéma de Lewis de l'ion carbonate est le suivant :



Il existe trois formes mésomères. Cet ion ne possède donc pas de moment dipolaire permanent.

IV. Dissolution du carbonate de calcium dans l'eau (d'après E3A MP 2014)

IV.1 Un produit de solubilité K_S est la constante associée à l'équilibre de dissolution d'un solide ou d'une espèce moléculaire dans un solvant.



on a

$$K_S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{(c^0)^2}$$

IV.2

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{éq}} c^0} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} c^0}$$

On sous-entendra par la suite la notation "éq" lorsqu'il s'agira de relations à l'équilibre.

IV.3 On note que

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CO}_2] (c^0)^2}$$

La solubilité S de CaCO_3 vérifie la relation suivante :

$$S^2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_2] + [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] + [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

donc
$$S^2 = [\text{Ca}^{2+}] \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} (c^0)^2} + [\text{Ca}^{2+}] \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} c^0} + [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

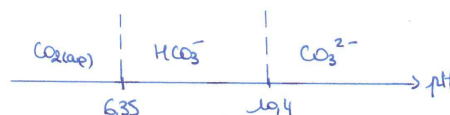
d'où

$$S^2 = K_S (c^0)^2 \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} (c^0)^2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} c^0} + 1 \right)$$

Finalement

$$A = K_S (c^0)^2 \quad B = K_{a1} K_{a2} (c^0)^2 \quad C = K_{a2} c^0$$

IV.4 Le diagramme de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} , à 298 K, en fonction du pH de la solution est le suivant :



IV.5 Dans le domaine de prédominance des ions carbonate, en considérant que $[\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{CO}_2]$ alors

$$S^2 = S_3^2 \approx [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = K_S (c^0)^2$$

d'où

$$\boxed{\text{pS}_3 = -\log\left(\frac{S_3}{c^0}\right) = \frac{1}{2}\text{pK}_S}$$

IV.6 Dans le domaine de prédominance des ions hydrpgénocarbonate, en considérant que $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_2]$ alors

$$S^2 = S_2^2 \approx [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_S c^0 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}$$

d'où

$$\boxed{\text{pS}_2 = -\log\left(\frac{S_2}{c^0}\right) = \frac{1}{2}\text{pK}_S + \frac{1}{2}\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pK}_{a2}}$$

Dans le domaine de prédominance de l'acide carbonique, en considérant que $[\text{CO}_2] \gg [\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_2] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ alors

$$S^2 = S_1^2 \approx [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_2] = \frac{K_S [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}$$

d'où

$$\boxed{\text{pS}_1 = -\log\left(\frac{S_1}{c^0}\right) = \frac{1}{2}\text{pK}_S + \text{pH} - \frac{1}{2}\text{pK}_{a1} - \frac{1}{2}\text{pK}_{a2}}$$

IV.7 Il n'y a pas saturation tant que $[\text{CO}_2] < C_{\max}$

soit
$$\frac{K_S [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} [\text{Ca}^{2+}]} < C_{\max}$$

ou encore, comme $S = [\text{Ca}^{2+}]$
$$\frac{K_S [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} C_{\max}} < S$$

Sachant que $\text{pS} = -\log\left(\frac{S}{c^0}\right)$
$$\text{pS} < \text{pS}_{\lim}$$

avec
$$\text{pS}_{\lim} = 2\text{pH} + \text{pK}_S - \text{pK}_{a1} - \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{C_{\max}}{c^0}\right)$$

En supposant qu'on est dans le domaine de prédominance de CO_2 , on a $\text{pS} = \text{pS}_1$. Ainsi, en remplaçant

$$\frac{1}{2}\text{pK}_S + \text{pH} - \frac{1}{2}\text{pK}_{a1} - \frac{1}{2}\text{pK}_{a2} < 2\text{pH} + \text{pK}_S - \text{pK}_{a1} - \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{C_{\max}}{c^0}\right)$$

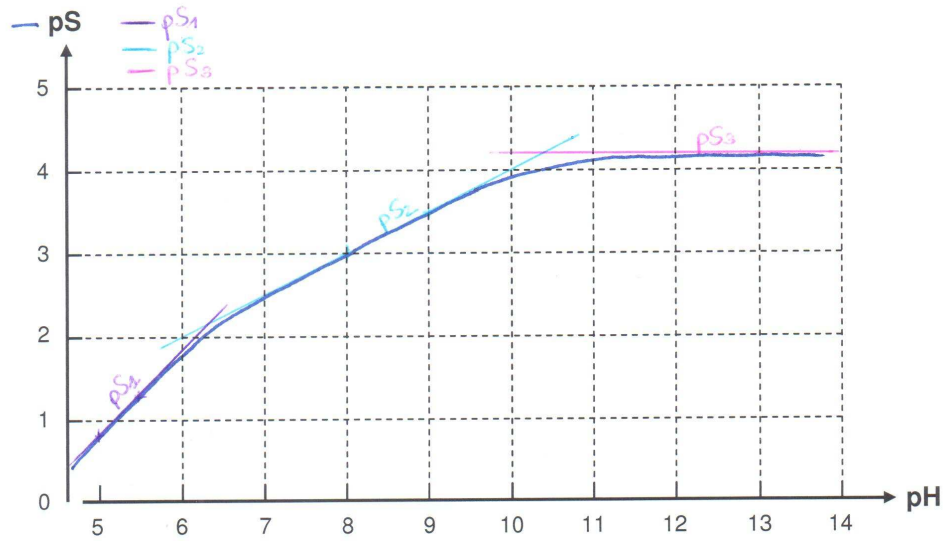
soit donc

$$\boxed{\text{pH} > \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - \text{pK}_S) - \log\left(\frac{C_{\max}}{c^0}\right) = \text{pH}_{\lim}}$$

Applications numériques : $\boxed{\text{pH}_{\lim} = 5,7 \quad \text{et} \quad \text{pS}_{\lim} = 1,5}$

De ce fait, au-dessous de $\text{pH} = 5,7$, $[\text{CO}_2] = C_{\max}$ car la solution est saturée et le CO_2 excédentaire se dégage.

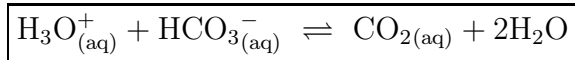
IV.8 La représentation attendue est la suivante :



IV.9 La solubilité du carbonate de calcium est d'autant meilleure que le pH est faible.

IV.10 Si on veut éviter la précipitation de CaCO_3 et limiter le CO_2 , il faut être dans la zone de HCO_3^- .

IV.11 Le pH de l'eau dosée est de 8,3. On se trouve donc dans le domaine de prédominance des ions HCO_3^- . La réaction de dosage est ainsi la suivante :



La constante K^0 associée à cette réaction s'écrit

$$K^0 = \frac{[\text{CO}_2] c^0}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]} = \frac{1}{K_{a1}}$$

Application numérique :

$$K^0 = 10^{6,35} \gg 1$$

La réaction est totale et peut ainsi servir comme réaction de dosage.

IV.12 D'après la définition, on obtient directement $\text{TA} = 35^\circ\text{F}$.

