

CONCOURS D'ADMISSION 2001

DEUXIÈME COMPOSITION DE PHYSIQUE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices est autorisée pour cette épreuve.

* **

Le traitement des eaux

Le but de ce problème est d'étudier de façon simplifiée quelques étapes du traitement des eaux de rivière afin de les rendre potables. Les débris les plus gros peuvent facilement être éliminés par une filtration sur grille, mais il semble plus difficile d'ôter les particules de petite taille ou dissoutes. Les différentes parties du problème suivent, dans l'ordre chronologique, quelques étapes du parcours de l'eau en usine de traitement.

La première partie concerne la purification par décantation en bassin qui permet d'éliminer les particules de taille supérieure à une dizaine de micromètres et, après coagulation, les particules colloïdales dont la taille est inférieure à quelques micromètres. Certaines molécules ne pouvant être éliminées par simple décantation, il faut utiliser l'adsorption moléculaire par le charbon actif en poudre que décrit la seconde partie. Enfin, la troisième partie détaille les problèmes de mise à l'équilibre de calcification de l'eau. Ces trois parties peuvent être traitées indépendamment.

Constantes physiques :

Intensité du champ de pesanteur	$g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$
Masse volumique de l'eau	$\mu = 1,00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Viscosité cinématique de l'eau à 10°C	$\nu = 1,31 \times 10^{-6} \text{ SI}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Permittivité du vide	$\varepsilon_0 = 8,84 \times 10^{-12} \text{ SI}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires : $C = 12 \text{ g mol}^{-1}$, $O = 16 \text{ g mol}^{-1}$, $Na = 23 \text{ g mol}^{-1}$, $Cl = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$, $Ca = 40 \text{ g mol}^{-1}$.

Première partie

Purification par décantation en bassin

1. La décantation est un procédé qui permet l'élimination de particules en suspension dans l'eau grâce à l'action de la gravité. Les particules se déposent au fond d'un bassin et forment une boue qui pourra être évacuée ultérieurement. On supposera qu'une fois déposées, les particules ne reviennent pas en suspension. L'eau à décanter remplit un bassin de profondeur H ; l'axe vertical, orienté vers le haut, est noté Oz et son origine est placée au fond du bassin.

a) Donner l'expression de la force subie par un solide de volume V plongé dans un liquide de masse volumique μ . A quelle condition une particule de masse volumique μ_{sol} pourra-t-elle se déposer sur le fond du bassin de décantation, en supposant que l'eau du bassin est immobile ?

b) Une particule sphérique de rayon R , en mouvement à la vitesse \vec{v} dans un fluide immobile, subit une force de frottement, dite force de Stokes, donnée par $\vec{F}_S = -6\pi\mu\nu R\vec{v}$, où μ et ν sont respectivement la masse volumique et la viscosité cinématique du fluide. Quelle est la dimension de ν ? Montrer que la particule atteint une vitesse limite v_d , dite vitesse de décantation, que l'on exprimera en fonction de R, ν, g et de la densité $d = \mu_{\text{sol}}/\mu$.

c) *Application numérique* : Calculer la vitesse de décantation de particules de sable de rayons $R = 50 \mu\text{m}, 5 \mu\text{m}$ et $0,5 \mu\text{m}$, et de masse volumique $\mu_{\text{sol}} = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$. Quel temps leur faut-il pour parcourir un mètre ? Que penser de la décantation comme moyen d'élimination des particules en suspension ?

2. La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules généralement sphériques de très faible diamètre (inférieur à $1 \mu\text{m}$). L'ensemble du liquide et des particules en suspension est appelée « colloïde ». Ces particules sont chargées en surface et leur répulsion électrostatique assure une remarquable stabilité à leur suspension dans le fluide. Leur élimination ne peut donc se faire par décantation, car leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. La coagulation est un processus qui permet de déstabiliser le colloïde en neutralisant les charges de surface grâce à l'adjonction d'ions de charge opposée. Les particules s'agrègent alors et sont facilement éliminées par décantation.

Pour étudier la coagulation, on considère un modèle très simple dans lequel la surface d'une particule est assimilée à un plan infini Oyz portant une densité de charge uniforme σ que l'on supposera positive. La particule occupe le demi-espace $x < 0$, alors que la solution contenant les ions occupe l'autre demi-espace. On suppose également que les quantités physiques ne dépendent que de la variable x et on admet que l'équation, reliant le champ électrique $\vec{E}(x)$ à la charge volumique $\rho(x)$ dans la solution, s'écrit : $\text{div } \vec{E} = \rho/\varepsilon$ avec $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, où ε_r est une constante caractéristique du solvant. Pour l'eau, on prendra $\varepsilon_r = 80$.

a) Représenter l'orientation du champ électrique $\vec{E}(x)$ dans la solution. Quelle relation lie le potentiel $V(x)$ et la charge volumique $\rho(x)$ dans la solution ? Le champ électrique \vec{E}_0 dans la solution au voisinage de la surface dépend de la densité surfacique de charges σ sur la surface de la particule et de ε . Dans la suite du problème, on prendra :

$$\|\vec{E}_0\| = \frac{\sigma}{\varepsilon} .$$

b) La solution contient des ions positifs et négatifs de charges $+Ze$ et $-Ze$. On suppose que le nombre volumique d'ions de charge $q = \pm Ze$ est proportionnel au facteur de Boltzmann $\exp(-qV(x)/k_B T)$, où T est la température de la solution.

Soit n le nombre volumique d'ions positifs (égal au nombre volumique d'ions négatifs) très loin de la surface de la particule. En prenant $V(\infty) = 0$, montrer que la charge volumique s'exprime par

$$\rho(x) = -2n Ze \operatorname{sh} \left(\frac{ZeV(x)}{k_B T} \right).$$

En déduire l'équation différentielle vérifiée par $V(x)$.

3. On suppose d'abord que le potentiel V_0 à la surface de la particule est petit devant $k_B T/e$.

a) Simplifier, puis résoudre l'équation différentielle vérifiée par $V(x)$. On posera :

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{2n Z^2 e^2} \right)^{1/2}.$$

Comment interpréter physiquement cette quantité ?

b) Relier V_0 à σ et montrer que cette relation est la même que pour un condensateur plan dont on précisera l'épaisseur.

c) Calculer λ à la température de 300 K pour une solution d'ions monovalents 0,01 mol/L. Que penser des hypothèses du modèle plan pour des particules de 0,5 μm de rayon ?

4. On revient dans le cas général (question **2.**) ; l'approximation $eV_0/k_B T \ll 1$ faite à la question **3.** n'est plus valable.

a) Intégrer l'équation différentielle obtenue à la question **2.b)** pour obtenir une relation entre $V(x)$ et sa dérivée première. Montrer alors que le champ dans la solution est :

$$E(x) = \left(\frac{8n k_B T}{\varepsilon} \right)^{1/2} \operatorname{sh} \left(\frac{ZeV(x)}{2k_B T} \right) \quad (x > 0).$$

On rappelle la formule : $\operatorname{ch}(2u) - 1 = 2 \operatorname{sh}^2 u$.

En déduire la nouvelle expression de σ en fonction de V_0 .

b) *Application numérique* : Dans le cas de particules de silice SiO_2 à la température de 300 K, dans une solution d'ions monovalents à 0,01 mol/L, $V_0 = 0,1$ V. L'approximation utilisée à la question **3.** est-elle justifiée pour cette valeur de V_0 ? Calculer σ et la charge totale Q d'une particule, assimilée à une sphère de rayon $a = 0,5 \mu\text{m}$.

5. Pour $x > 0$, une primitive de $\frac{1}{\operatorname{sh} x}$ est $\ln \left| \operatorname{th} \left(\frac{x}{2} \right) \right|$.

a) Exprimer $V(x)$ en fonction de x et retrouver le résultat de la question **3.a)** dans la limite $eV_0/k_B T \ll 1$.

b) Les résultats précédents permettent, toujours dans la modélisation plane, de calculer l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux particules distantes de l ; elle est donnée par : $w_R(l) = (B/\lambda^2) \exp(-l/\lambda)$ avec $B = 64nk_B T \lambda^3 \text{th}^2(ZeV_0/4k_B T)$. Donner la dimension de B et interpréter physiquement la dépendance en l de $w_R(l)$.

6. Les deux particules interagissent aussi par l'intermédiaire de la force de Van der Waals. L'énergie d'attraction correspondante, par unité de surface entre les deux particules, est donnée par : $w_A(l) = -A/l^2$ où A est une constante positive. Il s'agit maintenant d'étudier les variations de l'énergie totale W d'interaction entre deux particules : $W(l) = w_R(l) + w_A(l)$.

a) A quelle condition sur A/B existe-t-il des extremums de $W(l)$? Déterminer la valeur $(A/B)_c$ pour laquelle la valeur du maximum est nulle. Donner l'allure des différents graphes possibles de $W(l)$.

b) Discuter, selon la valeur de A/B par rapport à $(A/B)_c$, la stabilité du colloïde vis-à-vis de la coagulation pour des particules initialement très éloignées. On négligera toute perte d'énergie due à d'éventuels frottements.

c) On définit la valeur critique n_c de n , pour laquelle la valeur du maximum est nulle. En utilisant l'expression de B , indiquer pour quelles valeurs de n le colloïde est stable ou instable. Montrer que dans les deux cas limites $eV_0/k_B T \ll 1$ et $eV_0/k_B T \gg 1$, n_c est proportionnel à une puissance de Z dont on précisera l'exposant.

d) L'étude expérimentale de la coagulation du colloïde montre que n_c dépend fortement de la valence de l'électrolyte utilisé. Pour des ions monovalents les concentrations critiques varient entre 25×10^{-3} et 150×10^{-3} mol/L, pour des ions divalents, entre $0,5 \times 10^{-3}$ et 2×10^{-3} mol/L et pour des ions trivalents, entre $0,05 \times 10^{-3}$ et $0,15 \times 10^{-3}$ mol/L.

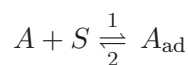
L'une des lois de puissance obtenues à la question 6.c) s'accorde-t-elle avec ces ordres de grandeur expérimentaux?

Dire simplement pourquoi l'eau de mer est limpide.

Deuxième partie

Purification par adsorption moléculaire

L'adsorption est un processus physico-chimique qui permet à une substance dissoute de se fixer à la surface d'un matériau solide. Ce processus est utilisé dans la préparation des eaux potables pour éliminer des substances impossibles à supprimer par des méthodes classiques. Dans cette partie nous allons étudier l'adsorption réversible à température constante de molécules à la surface d'un solide. Au cours de ce processus, les molécules se fixent sur des sites distincts et équivalents du solide. On suppose pour commencer que les sites d'adsorption du solide ne peuvent accueillir qu'une seule molécule et on négligera les interactions entre molécules adsorbées. Leur évolution peut se décrire par une réaction (1) au cours de laquelle la molécule A réagit avec un site libre S pour donner une molécule adsorbée A_{ad} ; la réaction inverse (2) est appelée désorption :



On notera $[A]$ la concentration de la molécule A dans la solution, $[S]$ le nombre de sites libres par unité de masse de l'adsorbant et $[A_{\text{ad}}]$ le nombre de molécules adsorbées par unité de masse de l'adsorbant.

1. Ecrire la vitesse de la réaction d'adsorption (1) sachant que la cinétique de cette réaction, de constante k_1 , est d'ordre 1 par rapport aux réactifs A et S . Ecrire la vitesse de la réaction de désorption (2) – vitesse de disparition de A_{ad} –, la cinétique de constante k_2 étant d'ordre 1.

2. On désigne par N le nombre total de sites, libres ou occupés, par unité de masse de l'adsorbant. Calculer à l'équilibre la fraction de sites occupés $\eta = [A_{\text{ad}}]/N$ en fonction de $[A]$ et de $K = k_1/k_2$. Tracer la courbe $\eta = f([A])$ et interpréter sa forme asymptotique.

3. Le tableau ci-dessous donne la valeur des concentrations d'équilibres résultant de l'adsorption du benzène sur du charbon actif en poudre.

$[A]$ (mmol L ⁻¹)	5,0	8,3	11,6	14,9	44,0	70,6	80,5	138	152
$[A_{\text{ad}}]$ (mmol g ⁻¹)	1,14	1,55	1,83	2,04	2,75	2,95	3,00	3,13	3,15

Tracer $[A]/[A_{\text{ad}}]$ en fonction de $[A]$. En déduire la valeur de N pour le charbon actif. Une molécule de benzène adsorbée occupe une surface de 0,43 nm² : quelle est la surface maximale occupée par gramme d'adsorbant ? Que suggère la valeur très élevée trouvée ?

4. On suppose maintenant qu'un site d'adsorption peut capter plusieurs molécules. La réaction (i) entre une molécule A et un site occupé par i molécules S_i donne un site S_{i+1} et s'écrit $A + S_i \rightleftharpoons S_{i+1}$. On notera $[A]$ la concentration de la molécule A dans la solution et $[S_i]$ le nombre de sites, par unité de masse de l'adsorbant, couverts par i molécules adsorbées ; $[S_0]$ est ainsi le nombre de sites libres par unité de masse de l'adsorbant. A chacune de ces réactions, de même cinétique que la réaction ($i = 0$) vue précédemment, est associée comme à la question **2.** une constante K_i telle que $K_0 = K$ et $K_i = K'$ pour $i \geq 1$.

a) Ecrire la relation entre $[S_i]$, $[S_{i+1}]$, $[A]$ et K_i caractérisant l'équilibre (i). Exprimer $[S_i]$ en fonction de $[S_0]$, $[A]$, K et K' .

b) Exprimer N , nombre total de sites par unité de masse de l'adsorbant, en fonction des mêmes paramètres.

c) Exprimer, de même, le nombre total $[A_{\text{ad}}]$ de molécules adsorbées par unité de masse de l'adsorbant.

d) En déduire le nombre moyen de molécules adsorbées par site $\eta = [A_{\text{ad}}]/N$ en fonction de $x = K'[A]$ et $c = K/K'$.

e) Montrer que l'on retrouve bien la formule de la question **2.** à la limite où $K' \rightarrow 0$. Que se passe-t-il physiquement quand $x \rightarrow 1$?

Troisième partie Traitement chimique de minéralisation

Toutes les eaux contiennent en quantité plus ou moins importante six espèces chimiques, dites fondamentales, qui sont l'acide carbonique H_2CO_3 (issu de la dissolution du dioxyde de carbone), les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et carbonates CO_3^{2-} , l'ion calcium Ca^{2+} et les ions hydronium H_3O^+ et hydroxyle OH^- . D'autres espèces sont bien sûr susceptibles d'être présentes comme les ions Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- ou NO_3^- . Elles seront considérées ici comme inertes. On pose $P = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$, $N = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$ et $\lambda = (N - P)/2$. On supposera dans toute la suite $\lambda > 0$.

Au cours des calculs, on peut être amené à faire des approximations qu'il faudra systématiquement justifier. On rappelle que pour l'acide carbonique $\text{pK}_1 = 6,37$ et $\text{pK}_2 = 10,33$.

1. Nous allons d'abord étudier une représentation graphique dans laquelle une eau est représentée par un point dont l'abscisse x est la concentration en ion calcium $[\text{Ca}^{2+}]$ et l'ordonnée y la concentration totale en CO_2 définie par $[\text{CO}_2]_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$.

a) Expliquer pourquoi la connaissance de ces deux quantités, λ étant fixé, suffit à déterminer les concentrations des 6 espèces fondamentales.

b) Montrer que $[\text{CO}_2]_{\text{tot}} = 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) + ([\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}]) + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$.

c) Tracer les courbes $y = f(x)$ correspondant à la relation $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$ et à la relation $\text{pH} = \text{pK}_1$. Préciser dans quelle région on a $\text{pH} < (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$.

d) On s'intéresse aux eaux naturelles dont le pH est compris entre pK_1 et $(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$. Pour ces eaux, préciser l'allure d'une courbe de pH fixé.

e) Les résultats précédents dépendent-ils de la température de l'eau ?

2. On doit aussi considérer la réaction de précipitation du calcaire CaCO_3 dont le produit de solubilité vaut $\text{pK}_s = 8,34$. Les eaux calcifiantes provoquent le colmatage des tuyaux par dépôt de calcaire alors que les eaux agressives attaquent la couche de calcaire et facilitent la corrosion des tuyaux. Un traitement adéquat de l'eau permet d'éviter ces inconvénients en la plaçant à l'équilibre de la réaction de formation de calcaire.

a) Montrer que la courbe d'équilibre a pour équation :

$$[\text{CO}_2]_{\text{tot}} = 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) + \frac{4K_2}{K_1K_s} [\text{Ca}^{2+}]([\text{Ca}^{2+}] - \lambda)^2.$$

b) Tracer cette courbe en prenant $\lambda = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Où sont situées les eaux calcifiantes ?

c) Pour réduire l'agressivité d'une eau, on peut y ajouter différents réactifs. Représenter la courbe suivie par le point représentatif d'une eau agressive lorsqu'on lui ajoute l'une des trois espèces suivantes : de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$; une base forte différente de la chaux; du calcaire CaCO_3 .

d) *Application numérique* : Une eau dont le pH vaut 6,8 a une composition telle que $\lambda = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_3^-] = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Montrer que si on y ajoute 25,3 mg de CaCO_3 par litre elle sera à l'équilibre de calcification. Quel sera le nouveau pH ?

* *
*

Rapport de MM. Yves BORENSZTEIN et Marc HIMBERT, correcteurs.

La deuxième composition de physique proposait une étude complète, en trois parties, de divers mécanismes de traitement des eaux. La première partie, portant sur la décantation dans un bassin et la formation de colloïdes, faisait appel à des notions simples de mécanique et d'électrostatique ; la seconde partie abordait la purification par adsorption moléculaire sous l'aspect de la cinétique chimique ; enfin, la troisième et dernière partie s'intéressait à la minéralisation par traitement chimique ; il s'agit de placer l'eau à la position d'équilibre de la réaction de formation du calcaire, pour éviter qu'elle soit, sur ce plan, trop calcifiante ou trop agressive.

Le barème proposé pour la correction accordait une part égale à la première partie et à l'ensemble formé des deuxième et troisième partie. Achever l'un de ces deux ensembles aurait permis de dépasser 13/20. La répartition des notes des candidats français est la suivante :

$0 \leq N < 4$	2%
$4 \leq N < 8$	21%
$8 \leq N < 12$	48%
$12 \leq N < 16$	26%
$16 \leq N \leq 20$	3%

La moyenne s'établit (candidats français) à 10,30 avec un écart-type de 3,04 ; le nombre de très basses notes reste très faible, ce qui montre une préparation minimale des candidats au concours. Sauf exception, les candidats ont abordé les trois parties dans l'ordre proposé, ce qui, compte tenu de la durée finie de l'épreuve, a conduit, pour la dernière, à des résultats moyens très médiocres.

Première partie

La question **1**, de niveau élémentaire, n'a généralement pas posé de problème. Un nombre important de candidats ont résolu, dans **1.b**, l'équation horaire du mouvement d'une particule, ce qui était inutile pour démontrer qu'elle atteignait une vitesse limite et pour obtenir l'expression de celle-ci. Rappelons l'importance de mener à bien les applications numériques proposées dans un problème de physique : c'est la faible valeur de la vitesse de décantation pour les petites particules qui justifie l'étude de la coagulation des particules menée dans cette partie.

La question **2.a** également été traitée de façon satisfaisante. La loi de Poisson est connue. Pour obtenir l'expression de la charge volumique donnée en **2.b**, il fallait écrire indépendamment l'expression des nombres d'ions positifs ou négatifs présents par unité de volume, en tenant compte de leurs valeurs à l'infini.

Presque tous les candidats obtiennent, dans la question **3**, une variation en exponentielle décroissante du potentiel électrique. En revanche, peu savent interpréter la forme

obtenue en termes d'écrantage électrostatique par les ions ; certains ont cependant fait le parallèle assez justifié avec l'épaisseur de peau dans un conducteur. La valeur numérique trouvée pour λ est souvent juste (3 nm), mais beaucoup n'ont pas compris que cette valeur, petite devant le rayon des particules, justifie l'hypothèse de modèle plan.

La principale difficulté de la question **4** résidait dans l'intégration ... À cet égard le comportement de certains laisse pantois : pour intégrer, il faut prendre en compte simultanément l'ensemble de l'expression sous le signe somme, et ne pas intégrer par morceaux indépendants ... Il n'était bien sûr pas suffisant de se limiter à vérifier que l'expression du champ donnée dans l'énoncé satisfaisait l'équation différentielle. Si environ la moitié des candidats a obtenu correctement la charge portée par les particules, certains, en proportion trop importante, ont avancé des valeurs fantaisistes (de 10^{823} C à 10^{-62} C!), montrant ainsi qu'ils n'avaient aucune notion de l'existence de la charge élémentaire.

L'obtention de $V(x)$, puis de l'énergie d'interaction $w(R)$, dans la question **5**, ont été correctement traitées. Il faut noter la formulation ambiguë, dans le problème original, de la dernière phrase de la question **5.b** (« Donner la dimension de B et interpréter physiquement sa dépendance en l »), formulation qui méritait d'être modifiée dans la version du problème présentée dans ce recueil. Les correcteurs n'ont pas pénalisé les candidats ayant mal interprété la question.

Avec la question **6**, on abordait l'étude énergétique de l'interaction entre les particules. Là encore, une imprécision dans l'énoncé original du problème a perturbé certains candidats : l'énergie d'attraction ... entre les deux *colloïdes* fait référence en fait à l'énergie d'interaction entre deux particules alors formées au sein de ces colloïdes. Cette erreur a pu provoquer une mauvaise compréhension de la question **6.b**, où il était demandé d'étudier la stabilité du colloïde vis-à-vis de la coagulation : les correcteurs ont fait preuve d'une vigilance accrue pour tenir compte des confusions induites.

La plupart des candidats ont su écrire la relation liant A/B et ℓ exprimant que $W(\ell)$ possédait un maximum, c'est-à-dire que sa dérivée était nulle. En revanche, seule une minorité d'entre eux a su étudier les variations de cette relation en fonction de ℓ , pour montrer que $W(\ell)$ ne possède des extrema que pour $A/B \leq (27/2)e^{-3} = 0,672$. La valeur critique $(A/B)_c = 4e^{-2}$, déterminée en résolvant le système d'équations $W(\ell) = 0$ et $dW(\ell)/d\ell = 0$, a été obtenue par un nombre plus important de candidats. En revanche, la plupart d'entre eux n'ont pas tracé correctement les différents graphes de W en fonction du paramètre A/B , ce qui rendait impossible toute tentative de discussion de la stabilité du colloïde demandée dans la question **6.b**. Quelques-uns ont tout de même montré, à la satisfaction des correcteurs, une excellente compréhension du problème en menant une discussion de qualité. En revanche, la question **6.c** n'a été traitée correctement que par une poignée de candidats. Il fallait se rappeler que λ dépendait de la densité n , pour obtenir l'expression de n_c et la condition sur n pour qu'il y ait coagulation. On ne doit pas dériver sur une partie seulement de l'expression ! Les correcteurs ont été surpris de constater que les candidats ayant atteint cette question n'aient pas été étonnés d'obtenir une condition $n < n_c$ pour la stabilité de la coagulation, ce qui va à l'encontre de ce qui était traité dans cette partie, à savoir la nécessité d'adjoindre des ions dans l'eau pour favoriser la

coagulation! Il est alors vain de chercher à résoudre **6.d** : presque aucun candidat n'a expliqué pourquoi l'eau de mer est limpide. La réponse convenable nécessitait le calcul de la concentration ionique de l'eau de mer, ce que presque personne n'a fait. Les correcteurs ont cependant apprécié les réponses qualitatives, rarement données, expliquant que le sel de mer dissout permettait la coagulation des particules. On peut également sourire à cette explication proposée par un candidat, ayant remarqué (après s'être trompé à la question **6.c**) que la concentration ionique de l'eau de mer empêchait la coagulation : « *la mer est là depuis très longtemps, elle a eu le temps de décanter ...* ».

Deuxième partie

Les questions **1** et **2**, très simples, ne méritent pas de remarque particulière et ont été traitées correctement par l'immense majorité des candidats. Évidemment, il faut connaître les définitions élémentaires ...

Le tracé de $[A]/[A_d]$ en fonction de $[A]$, demandé dans la question **3**, permettait de voir immédiatement la relation linéaire unissant ces grandeurs. Les correcteurs ont pénalisé les candidats utilisant leurs calechettes pour obtenir une pente par ajustement au sens des moindres carrés sans tracer la courbe qui était explicitement demandée. Il n'est pas inutile de rappeler que les candidats sont tenus de répondre fidèlement aux questions posées ; même à l'ère de l'informatique, il est loin d'être inutile de tracer les courbes pour visualiser la dépendance de grandeurs en fonction des variables et, en particulier, apprécier un certain nombre d'éléments tels que la dispersion des points autour du modèle, l'homogénéité des valeurs sur l'étendue du tracé, etc., que l'outil de calcul pourrait évidemment donner s'il était sollicité au delà de la simple mécanique calculatoire. La détermination de la pente et donc de N n'auraient pas dû poser de difficulté, si les candidats maîtrisaient mieux les unités (litres : symbole L ou l, moles : symbole mol ...). Beaucoup de ceux qui trouvent la valeur exacte de la surface occupée par un gramme d'adsorbant (environ 800 m²), estiment le résultat irréaliste, indiquant que le modèle doit être faux et que plusieurs molécules doivent pouvoir s'adsorber. Les candidats reliant cette valeur élevée à la porosité ou au caractère divisé de l'adsorbant sont finalement trop peu nombreux. La question **4** a été assez bien traitée par les candidats parvenus à ce stade. Au **4.c**, il fallait un peu d'aisance en calcul pour retrouver l'expression très classique des sommes demandées. Au **4.e**, il fallait évidemment retrouver l'expression du **2**, en interprétant soigneusement les variations avec K' , et avec le produit cx .

Troisième partie

Cette partie concernait la chimie des solutions. Dès la première question, il apparaissait qu'une résolution complète explicite des diverses équations qui interviennent était hors de portée du temps et des moyens impartis aux candidats. On attendait d'eux, donc, qu'ils sachent effectuer les prévisions raisonnables, en déduire les approximations pertinentes, résoudre et valider les hypothèses ayant sous-tendu les calculs.

Il suffisait, pour répondre à la question **1.a**, d'indiquer les six équations *indépendantes* reliant les concentrations des six espèces fondamentales, sans les résoudre ... L'équation **1.b** exprime la relation d'électroneutralité de la solution ; elle a été obtenue par une bonne

majorité de candidats. Les candidats néophytes ont rencontré, dès les questions **1.c** et **1.d**, des difficultés considérables : il était nécessaire de raisonner correctement pour faire les approximations légitimes ; les résultats justes s'en déduisaient simplement. Certains se sont contentés de raisonnements ou de résolutions incomplètes ; encore fallait-il que leurs résultats ne comportassent point de contrevérités manifestes. Au **1.e**, on ne pouvait ignorer la dépendance des constantes d'équilibre avec la température, même s'il était difficile d'en apprécier l'impact global.

La deuxième question a été rarement abordée : seules quelques copies ont établi de façon convaincante la relation demandée au **2.a**. Très peu ont su situer par rapport à la courbe le domaine des eaux calcifiantes (**2.b**) et presque aucune n'est parvenue à expliciter clairement l'évolution de la situation d'une eau en présence d'un excès de réactif (**2.c**), ce qui exigeait que soit engagée, qualitativement, une véritable réflexion de chimiste. L'application numérique compliquée du **2.d**, application quantitative de ce qui précédait, n'a pratiquement jamais été traitée.

En conclusion, les correcteurs ont constaté que les candidats avaient semblé, dans leur réponse, plus à l'aise dans la partie « physique » du problème, malgré la présence parmi les copies d'excellentes compositions en chimie ; ils rappellent l'importance, dans le barème de correction, du poids apporté à la chimie ; ils invitent enfin les candidats à éviter deux écueils apparemment opposés : traiter avec désinvolture les calculs algébriques demandés, dont l'utilisation à titre de modèle ne doit pas faire oublier la nécessaire rigueur ; s'interdire les approximations justifiées, ce qui rend la plupart des calculs insolubles et occulte la compréhension des effets dominants.