

CCP PSI 2012 PHYSIQUE 2

Corrigé

Proposé par Cyril Louault (Lycée Jean Jaurès, Montreuil) et Anne-Laure Lefèvre (Lycée Marcelin Berthelot, Saint Maur des Fossés)

A. Architecture moléculaire

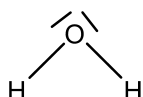
1. La configuration électronique à l'état fondamental des atomes est donnée par le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski.

H ($Z = 1$) : $1s^1 \rightarrow$ première ligne, première colonne de la classification périodique des éléments.

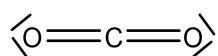
C ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow$ deuxième ligne, quatorzième colonne de la classification périodique des éléments.

O ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow$ deuxième ligne, seizième colonne de la classification périodique des éléments.

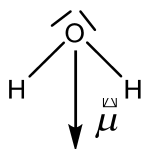
2. Molécule H_2O : molécule de type $AX_2E_2 \rightarrow$ **molécule coudée** (angle de valence $< 109^\circ 28'$)



Molécule CO_2 : molécule de type $AX_2E_0 \rightarrow$ **molécule linéaire**.



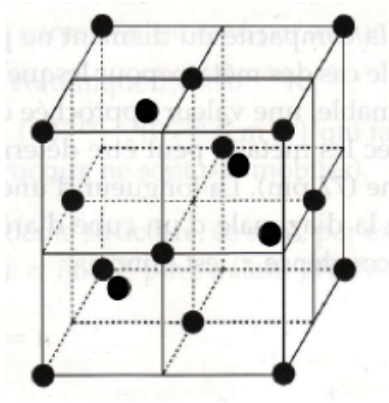
3. La molécule d' H_2O est **polaire** :



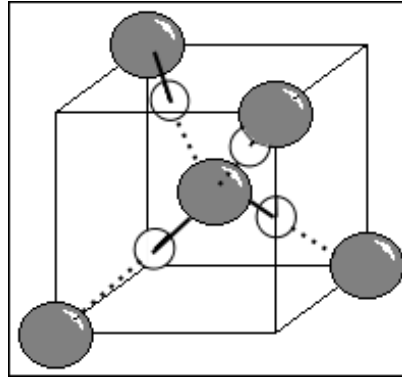
La molécule de CO_2 est **apolaire** ($\overset{\curvearrowright}{\mu} = \overset{\curvearrowright}{0}$).

B. Structure cristallographique

4. Deux **variétés allotropiques** sont deux solides caractérisés par la même formule chimique mais par des arrangements des atomes différents au niveau microscopique. Au niveau macroscopique, elles possèdent des propriétés différentes.



5. a.



b.

6. Cette glace est qualifiée de glace diamant car les atomes d'oxygène ont une structure type **diamant**.

7. Nombre d'atomes d'oxygène par maille de côté a : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 = 8$.
 Nombre d'atomes d'oxygène par maille de côté a : **16** (deux fois plus que d'atomes d'oxygène pour respecter la stœchiométrie de la glace).

8. $d_1 + d_2 = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ (l'enchaînement O—H····O se rencontre le long du quart d'une diagonale du cube de côté a)

$$d_2 = \frac{a\sqrt{3}}{4} - d_1 = 178 \text{ pm}$$

9. $d_1 = 98 \text{ pm} \rightarrow$ **liaison covalente**
 $d_2 = 178 \text{ pm} \rightarrow$ **liaison hydrogène**

C. Stabilité thermodynamique de la molécule d'eau

10. Soit la réaction $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$.

$$\Delta_r H_{298K}^0 = \sum_i \Delta_f H_{298K}^0(i) = -2 \cdot \Delta_f H_{298K}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$$

D'après la loi de Hess,

$$\text{AN : } \Delta_r H_{298K}^0 = 483,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a $\Delta_r H_{298K}^0 > 0$, la réaction est donc endothermique.

$$\Delta_r S_{298K}^0 = \sum_i S_{298K}^0(i) = -2 \cdot S_{298K}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2 \cdot S_{298K}^0(\text{H}_{2(g)}) + S_{298K}^0(\text{O}_{2(g)})$$

Par définition,

$$\text{AN : } \Delta_r S_{298K}^0 = 89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a $\Delta_r S_{298K}^0 > 0$, donc cette réaction provoque une augmentation du désordre (augmentation du nombre de moles gazeuses).

11. On a $\Delta_r G_{400K}^0 = \Delta_r H_{400K}^0 - T \cdot \Delta_r S_{400K}^0 \approx \Delta_r H_{298K}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298K}^0$ dans l'approximation d'Ellingham.

Avec $T=400K$ et les valeurs trouvées à la question 10, on trouve $\Delta_r G_{400K}^0 = 448 kJ.mol^{-1}$.

$$\text{Or } K_{400K}^0 = e^{\frac{-\Delta_r G_{400K}^0}{RT}}$$

$$\text{AN : } K_{400K}^0 = 3,13.10^{-59}$$

La constante d'équilibre est très faible : cette réaction est très peu avancée.

12. Tableau d'avancement :

	2 H ₂ O _(g) = 2H _{2(g)} + O _{2(g)}		Quantité de matière totale n _g
Etat initial (en mol)	n ₀	0	n ₀
Etat final (en mol)	n ₀ ·(1-α ₁)	n ₀ ·α ₁	n ₀ ·(1+α ₁ /2)

On en déduit les pressions partielles dans l'état final grâce à la relation :

$$p_{i,finale} = x_{i,finale} \cdot p_{tot} = \frac{n_{i,finale}}{n_{g,finale}} \cdot p_{tot} \quad \text{avec } p_{tot}=1\text{bar} = p^0$$

D'après la relation de Guldberg et Waage,

$$K^0 = Q_{r,eq} = \frac{(p_{H_2,finale})^2 \cdot p_{O_2,finale}}{(p_{H_2O,finale})^2 \cdot p^0} = \frac{n_0^3 \cdot \alpha_1^3}{2 \cdot n_0^3 \cdot (1-\alpha_1)^2 (1+\frac{\alpha_1}{2})} = \frac{\alpha_1^3}{2 \cdot (1-\alpha_1)^2 (1+\frac{\alpha_1}{2})}$$

Considérant la valeur très faible de la constante d'équilibre, on peut supposer $\alpha_1 \ll 1$. Cette

$$\text{équation devient : } K^0 = \frac{\alpha_1^3}{2} \quad \text{On en déduit : } \alpha_1 = \sqrt[3]{2 \cdot K^0}$$

AN : $\alpha_1 = 3,97.10^{-20} \ll 1$, l'hypothèse est donc validée.

13. D'après la loi de Van t'Hoff, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique de la réaction, donc ici dans le sens **direct** (voir question 10.). L'eau est alors d'avantage dissociée à haute température, donc moins stable.

D'après la loi de Le Chatelier, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de mol de gaz, donc ici dans le sens **indirect** (dans le sens indirect, 3 mol de gaz donnent 2 mol de gaz). L'eau est alors moins dissociée à haute pression, donc plus stable.

14. Sous 1bar et à 400K, on a trouvé un taux de dissociation $\alpha_1 = 3,88.10^{-20}$. A 3000K (plus haute température) et sous 1mbar (plus basse pression), l'équilibre est déplacé dans le sens direct (voir question 13.) : on obtient un taux de dissociation plus important : $\alpha_2 = 0,3$. **L'eau est donc moins stable** (plus dissociée).

15. L'équilibre est réalisé à P et T fixées. L'affinité A₀ du système chimique est donc nulle : A₀=0.

On réalise l'ajout de d'une quantité dn_{H2} de H₂. La quantité de matière totale varie donc également de dn_{H2}. La pression et la température restant constantes. Notons P_t la pression totale du système.

L'affinité du système chimique varie de dA : A₁=A₀+dA=dA. Le sens d'évolution du système est donné par la relation dA·dξ>0.

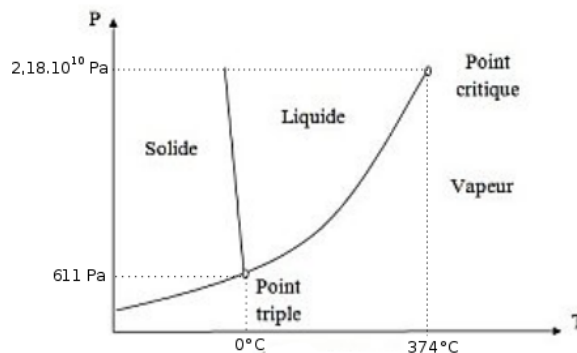
Evaluons dA :

$$dA = d(RT \ln K^0 - RT \ln Q) = -RT d \ln \left(\frac{\frac{n_{H_2}^2 \cdot P_t^2 \cdot n_{O_2} \cdot P_t}{n_g^2 \cdot n_g}}{\frac{n_{H_2O}^2 \cdot P_t^2 \cdot P^0}{n_g^2}} \right) = -RT \left(2 \frac{dn_{H_2}}{n_{H_2}} - \frac{dn_{H_2}}{n_g} \right) = RT dn_{H_2} \left(\frac{1}{n_g} - \frac{2}{n_{H_2}} \right)$$

Le signe de dA , donc le sens d'évolution du système, dépend du signe de $\left(\frac{1}{n_g} - \frac{2}{n_{H_2}} \right)$. Or $\frac{1}{n_g} < \frac{2}{n_{H_2}}$, donc $dA < 0$, donc le système évolue dans le sens indirect lors de l'ajout d'une quantité dn_{H_2} de n_{H_2} .

D. Genèse de l'eau dans le cosmos et eau en phase liquide dans le système solaire

16. Diagramme (P,T) de l'eau :



Dans le cas de l'eau, la courbe d'équilibre liquide-solide a une pente négative dans le diagramme (P,T). Ceci est dû au fait que le volume molaire de l'eau solide est plus grand que le volume molaire de l'eau liquide.

On peut citer deux conséquences directes de cette particularité : les glaçons flottent à la surface de l'eau, des bouteilles d'eau placées au congélateur gonflent (voire explosent).

17. a. L'étude précédente a montré que la réaction de formation de l'eau est favorable thermodynamiquement, même à 3000K et à pression relativement faible (voir question 14.).

La formation de molécules d'eau au sein des nébuleuses est donc envisageable.

b. À très basse température, on peut envisager un **blocage cinétique** qui expliquerait que la réaction ne soit pas observée.

c. L'énoncé donne les valeurs de température et de pression à la surface des planètes du système solaire.

On peut évaluer la position des points correspondant sur le diagramme (P,T) de l'eau. On obtient les résultats suivants : l'eau sera sous forme solide sur Mars, Jupiter, Saturne et Neptune, et sous forme gazeuse sur Mercure et Venus.

Seule la surface de la Terre est propice à la présence d'eau liquide.

E. Mesure du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler

18. $\text{Mn}_{(s)}$: le nombre d'oxydation du manganèse est 0.
 $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$: le nombre d'oxydation du manganèse est III.
 Mn^{2+} : le nombre d'oxydation du manganèse est II.
 $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$: le nombre d'oxydation du manganèse est II.
 Mn^{3+} : le nombre d'oxydation du manganèse est III.

Dans le diagramme potentiel-pH, les espèces de plus haut degré d'oxydation se trouvent aux potentiels les plus grands, les espèces de plus bas degré d'oxydation aux potentiels les plus petits ; une frontière verticale sépare deux espèces au même nombre d'oxydation, à droite d'une frontière verticale on trouve l'espèce basique, à gauche l'espèce acide d'un couple acido-basique.

Ainsi : I : Mn^{3+}

II : Mn^{2+}

III : $\text{Mn}_{(s)}$

IV : $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$

V : $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$

19. **Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$** : $\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Le potentiel d'oxydoréduction du couple, donné par la loi de Nernst est :

$$E = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{P^0 (C^0)^4} \right)$$

soit à la frontière : $E_f = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

Couple H^+/H_2 : $2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$

Le potentiel d'oxydoréduction du couple, donné par la loi de Nernst est :

$$E = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P^0 [\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2} (C^0)^2} \right)$$

soit à la frontière : $E_f = - 0,06 \text{ pH}$

20. Détermination du pK_s de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$:

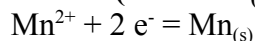
Soit la réaction de dissolution : $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)}$

On se place à la frontière $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$: $\text{pH} = 8,6$ donc $[\text{HO}^-] = 10^{-5,4} \text{ mol L}^{-1}$. D'après les conventions aux frontières : $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

L'équilibre de dissolution étant établi, $K_s = [\text{Mn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 1,58 \cdot 10^{-13}$ soit

$$\text{pK}_s = - \log K_s = 12,8.$$

Détermination du potentiel standard $E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)})$:

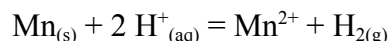
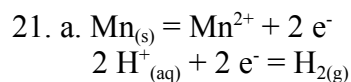


$$E_f = E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{(C^0)} \right)$$

On se place à la frontière $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}$:

D'après les conventions aux frontières : $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Donc : $E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}) = -1,19 \text{ V}$.



Le gaz qui se dégage est du **dihydrogène** $\text{H}_{2(g)}$.

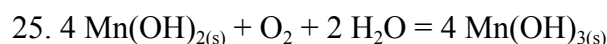
b. Le manganèse se recouvre dans ce cas (pH = 11) d'une couche de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$, il y a **passivation** (on voit sur le diagramme potentiel-pH que l'oxyde de manganèse II $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ existe bien à pH=11)

22. Un diagramme potentiel-pH dépend de la concentration de travail, celui-ci n'est donc pas utilisable pour une concentration de travail égal à $2.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. (Certaines frontières seront déplacées si on change la concentration de travail).

23. On bouche immédiatement la fiole jaugée afin d'**éviter que du dioxygène ne continue à se dissoudre** dans l'eau à étudier.



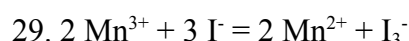
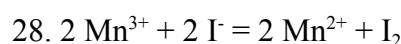
Le composé obtenu n'est **pas soluble** (le pKs de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est élevé, cf. question 20.).



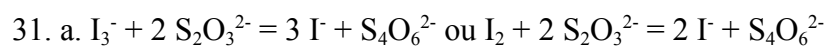
D'après le diagramme potentiel-pH, pour des **pH inférieurs à environ 6**, O_2 et Mn^{2+} ont un **domaine commun**, la réaction serait alors **très peu avancée**, il est donc nécessaire d'utiliser de la soude afin de se placer à un pH basique pour avoir une réaction quantitative (domaines de O_2 et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ disjoints).

26. Il est nécessaire d'attendre 30 min, car la réaction est **lente**. L'acide sulfurique ajouté étant concentré, il est nécessaire de porter des **lunettes de protection** ainsi que des **gants**.

27. Après addition de l'acide sulfurique, le Mn(III) se trouve sous forme Mn^{3+} .



30. Pour effectuer le prélèvement, on utilise une **pipette jaugée de 100 mL** afin d'avoir une précision satisfaisante.



b. Du fait de la succession de réactions quantitatives, on a la relation :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{4} \quad \text{soit} \quad [\text{O}_2] = \frac{C \times V_{\text{éq}}}{4 \times V_0} = \mathbf{5,74.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Du fait de l'incertitude sur le volume à l'équivalence : $[\text{O}_2] = 5,74.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \pm \mathbf{1,9.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$.

32. Dans les 250 mL de départ, $n_{\text{O}_2} = 1,44 \cdot 10^{-4}$ mol. Or on a introduit $n_{\text{MnCl}_2, 4 \text{ H}_2\text{O}} = 1,01 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_{\text{KI}} = 6,02 \cdot 10^{-3}$ mol.

On a $n_{\text{MnCl}_2, 4 \text{ H}_2\text{O}} > 4 n_{\text{O}_2}$, $n_{\text{KI}} > 6 n_{\text{O}_2}$, donc le chlorure de manganèse et l'iodure de potassium ont bien été introduit **en excès**.

33. On trouve moins de dioxygène dissous au printemps qu'en hiver, ceci peut s'expliquer par une plus grande consommation de ce dioxygène par la faune aquatique, et par le fait que la solubilité du dioxygène diminue quand la température de l'eau augmente.