



CONCOURS ARTS ET MÉTIERS ParisTech - ESTP - ARCHIMEDE

Épreuve de Physique - Chimie PSI

Correcteur : Stéphane Cortot, PCSI Janson de Sailly (Paris), stephctcom-mail@yahoo.fr

Commentaires généraux :

Sujet globalement conforme au programme, mais qui en aborde bien peu d'aspects : rien sur l'oxydoréduction, pas une seule question concernant les métaux, pourtant au cœur du programme de PSI. On peut regretter un sujet dans lequel il n'y a pas une seule transformation réellement chimique. Il s'agit en effet de considérations sur l'eau : Lewis/VSEPR, moment dipolaire, liaison hydrogène, fusion, abaissement cryoscopique (pas vraiment au programme de PSI, mais l'énoncé guide suffisamment) et cristallographie de la glace.

L'énoncé ne comporte pas de grave erreur, mais manque de rigueur (hypothèses non précisées, comme mélange idéal, conditions des fonctions $g=f(T)$, pression standard donnée à 1,013 bar...). Le début est également curieux : pourquoi commencer à dire que l'eau est modélisée par une liaison purement ionique avant de poser des questions sur Lewis/VSEPR ?..

De plus, il y a des questions sans aucun intérêt : schéma de Lewis de l'atome O, calculs à faire en suivant mécaniquement des instructions, tracé de droites d'équations fournies sur un document-réponse où même l'échelle est fournie, pour voir qu'elles se coupent...

La partie cristallographie est correcte.

En résumé, un sujet conforme, mais pas très enthousiasmant, ni très valorisant pour les élèves.

TROISIEME PARTIE CHIMIE DE LA GLACE

E / STRUCTURE DE L'EAU LIQUIDE

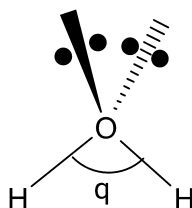
E1. O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Schéma de Lewis de l'atome (quel intérêt ?) :

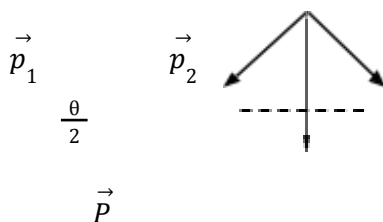


E2. Schéma de Lewis de la molécule : 

4 doublets se repoussent autour de l'atome O, le type VSEPR est AX_2E_2 , le polyèdre de coordination est le **tétraèdre**, la molécule est coudée avec un angle θ légèrement inférieur à $109,47^\circ$...



- E3.** Le moment dipolaire de la molécule peut être considéré comme la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison :



Comme $p_1 = p_2 = p$, on trouve immédiatement :

$$P = 2 \times p \times \cos \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

Donc :

$$\theta = 2 \arccos \left(\frac{P}{2p} \right)$$

- E4.** La liaison $O - H$ est essentiellement de nature **covalente**. Elle est polarisée car l'oxygène est beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène. (*Pourquoi alors avoir commencé à modéliser les liaisons comme purement ioniques en introduction de la partie E, pour nous faire dire ici qu'elles sont covalentes ?*)

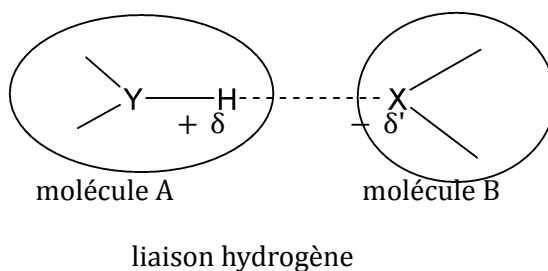
Par définition du moment dipolaire de liaison : $p = \delta e \times d(O - H)$, où δ modélise la séparation de charges en fraction de la charge élémentaire, soit en pourcentage :

$$\%I = 100\delta = \frac{100p}{e \times d(O-H)} = 32\%$$

La liaison est bien fortement polarisée, mais reste majoritairement covalente.

- E5.** La liaison hydrogène est une liaison d'association intermoléculaire à courte distance (0,2 à 0,3 nm), qui s'établit entre une molécule A possédant un atome H très fortement polarisé positivement, car lié de manière covalente à un atome Y très électronégatif (O, F, N), et une molécule B possédant un atome X polarisé négativement et possédant un doublet non liant.

Cette liaison est particulièrement forte (par rapport aux forces de van der Waals) et directionnelle car elle tend à aligner les atomes Y, H, X impliqués, selon le schéma :



La liaison hydrogène est responsable de températures de changement d'état particulièrement élevées (par exemple pour l'eau), de la solubilité des corps « hydrophiles » dans l'eau, de l'association de molécules (comme les brins d'ADN), de la faible densité de la glace, etc.

F / SOLIDIFICATION DE L'EAU

- F1.** Je pense que l'énoncé attend qu'on dise que la température de changement d'état dépend de la pression, bien que cette dépendance soit faible pour l'équilibre solide/liquide, en illustrant avec l'allure du diagramme (P, T) de l'eau....

F2. Il s'agit de tracer deux droites dont on connaît l'équation... sur un document dont même l'échelle est donnée... maths niveau collège ?..

F3. L'équilibre liquide/solide est atteint lorsque les enthalpies libres massiques sont égales, donc à l'intersection des deux droites précédentes :

$$-15880 - 3,62T_s = -16213 - 2,40T_s$$

$$T_s = \frac{-15880+16213}{3,62-2,40} = 273 \text{ K}$$

Pour chaque phase, $g = h - Ts$; on trouve donc les enthalpie et entropie massiques de chaque phase, supposées indépendantes de T , dans les expressions de g fournies, et on en tire :

$$\begin{aligned} \Delta_{sol} h &= h_{(sol)} - h_{(liq)} = -333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \Delta_{sol} s &= s_{(sol)} - s_{(liq)} = -1,22 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_{sol} h < 0$: la solidification est bien exothermique

$\Delta_{sol} s < 0$: la solidification correspond à un gain d'ordre

Je ne sais pas quelle « discussion » est attendue ici. Dire que l'état le plus stable correspond à la phase de g la plus basse, et reporter sur la courbe de la question F2 ?

Influence de l'ajout de chlorure de sodium sur la température de solidification de l'eau

F4. Puisqu'on est à P° et que le solide est pur : $\mu_{E,sol}(T) = \mu^\circ_{E,sol}(T)$

Si on considère que la phase liquide est idéale : $\mu_{E,liq}(T) = \mu^\circ_{E,liq}(T) + RT \ln X_E$

À l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques, donc :

$$\ln X_E = \frac{\mu^\circ_{E,sol}(T) - \mu^\circ_{E,liq}(T)}{RT}$$

F5. Il suffit de suivre les instructions...

$$\frac{d(\ln X_E)}{dT} = \frac{1}{R} \left(\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu^\circ_{E,sol}(T)}{T} \right) - \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu^\circ_{E,liq}(T)}{T} \right) \right) = -\frac{1}{RT^2} (H^\circ_{m,E,sol} - H^\circ_{m,E,liq}) = \frac{-\Delta_{sol} H^\circ_E}{RT^2}$$

On a donc bien établi :

$$\frac{d(\ln X_E)}{dT} = \frac{C}{RT^2}, \text{ avec } C = -\Delta_{sol} H^\circ_E$$

$\Delta_{sol} H^\circ_E$ est l'enthalpie molaire de solidification, que l'on trouve à partir de l'enthalpie massique

déterminée en F3 en multipliant par la masse molaire de l'eau, $M_E = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit

$$\Delta_{sol} H^\circ_E = M_E \Delta_{sol} h = -5,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Si on suppose toujours $\Delta_{sol} H^\circ_E$ indépendant de T , alors l'intégration donne :

$$\int_1^{X_E} d(\ln X_E) = -\frac{\Delta_{sol} H^\circ_E}{R} \int_{T_s}^T \frac{dT}{T^2}$$

Donc :

$$\ln X_E = \frac{\Delta_{sol} H^\circ_E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right)$$

Finalement :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s} + \frac{R \ln X_E}{\Delta_{sol} H_E^\circ}$$

Comme $\Delta_{sol} H_E^\circ < 0$ et $\ln X_E < 0$, alors $\frac{1}{T} > \frac{1}{T_s}$, donc la solidification a lieu à une température $T < T_s$: c'est l'**abaissement cryoscopique**.

F6. Un litre d'eau pure contient $n_E = \frac{\rho V}{M_E} = 55,56 \text{ mol}$.

$m_{NaCl} = 50 \text{ g}$ de NaCl représente $\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = 0,85 \text{ mol}$ de NaCl, dissociés en $0,85 \text{ mol}$ d'ions Na^+ et $0,85 \text{ mol}$ d'ions Cl^- . La fraction molaire de l'eau est donc dans ce mélange :

$$X_E = \frac{55,56}{55,56 + 2 \times 0,85} = 0,970$$

L'application numérique donne donc :

$$T_M = 270 \text{ K}$$

La température de solidification s'est abaissée de 3 degrés par rapport à l'eau pure.

Applications : fonte de la glace sur les routes l'hiver, mélanges réfrigérants...

G / STRUCTURE DE LA GLACE

G1. d_1 est la longueur de la liaison covalente, d_2 celle de la liaison hydrogène. Le tétraèdre est régulier.

G2. Chaque molécule réalise 4 liaisons hydrogène : 2 par atome O, 1 par atome H.

G3. Soit le cube d'arête a dont les sommets du tétraèdre occupent un sommet sur 2. La diagonale d'une face de ce cube est donc l'arête du tétraèdre, soit : $a_T = a\sqrt{2}$.

Or le centre du cube et le centre du tétraèdre sont confondus, donc $\frac{a\sqrt{3}}{2} = d_1 + d_2$. On tire de ces deux relations :

$$a_T = 2\sqrt{\frac{2}{3}}(d_1 + d_2) = 451 \text{ pm}$$

G4. Le détachement d'une molécule d'eau nécessite la rupture de 4 liaisons hydrogène. Mais pour ne pas compter deux fois chaque liaison hydrogène lorsqu'on vaporise une mole, on divise par 2, soit :

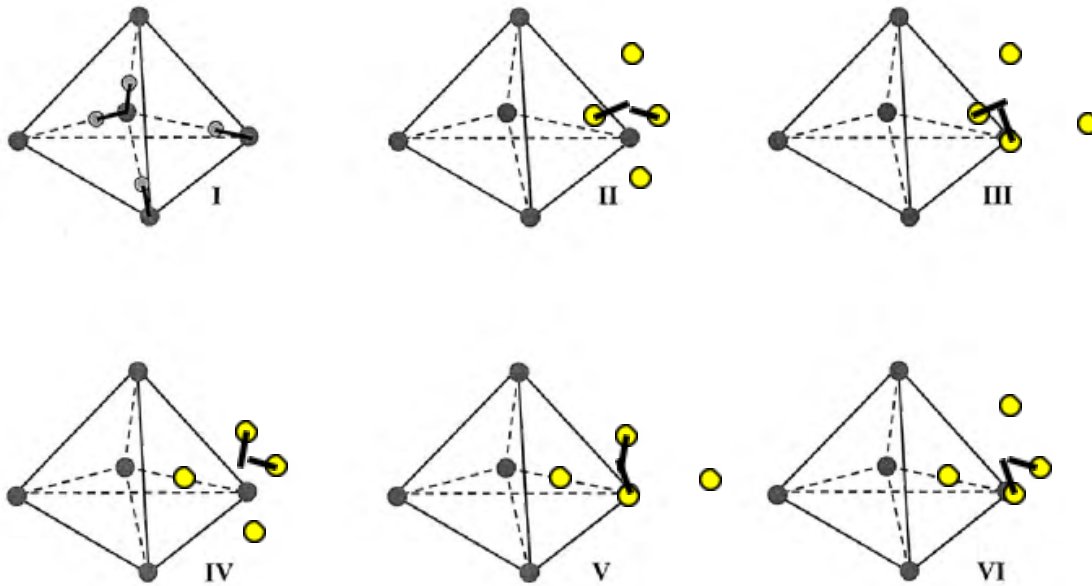
$$\Delta_{sub} h^\circ \approx \frac{4 \times E_{liaisonH}}{2}$$

D'où :

$$E_{liaisonH} = \frac{\Delta_{sub} h^\circ}{2} = 1,42 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Cette valeur est à peu près 18 fois plus faible que l'énergie de la liaison covalente.

G5.



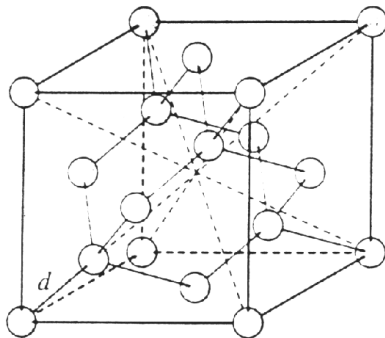
G6. Il suffit d'appliquer les formules qu'on nous donne...

$$S = \frac{R}{N_a} \ln \ln \left(\left(\frac{3}{2} \right)^{N_a} \right) = R \ln \ln \frac{3}{2} = 3,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Quel commentaire faire ?.. L'entropie de la glace est bien due aux différentes répartitions statistiques des molécules envisagées à la question précédente ?

Glace cubique I_c

G7. Maille élémentaire de type diamant (les sphères représentent les atomes d'oxygène) :



Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes d'oxygène, donc 8 molécules d'eau par maille.

G8. On exprime la masse volumique :

$$\rho_c = \frac{8 \times M_E}{N_a a_c^3}$$

... et on en tire :

$$a_c = \sqrt[3]{\frac{8M_E}{\rho_c N_a}} = 635 \text{ pm}$$

Le long de la grande diagonale du cube, on a :

$$d = \frac{a_c \sqrt{3}}{4} = d_1 + d_2$$

La liaison hydrogène mesure donc :

$$d_2 = \frac{a_c \sqrt{3}}{4} - d_1 = 179 \text{ pm}$$

On retrouve bien quasiment la valeur donnée à la question G3.

G9. En modélisant la molécule d'eau comme une sphère de rayon $R_E = \frac{276}{2} \text{ pm} = 138 \text{ pm}$, on trouve :

$$\gamma = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R_E^3}{a_c^3} = 34\%$$

La compacité est faible. Il reste beaucoup de place pour emprisonner des gaz initialement dissous dans l'eau lors de la solidification. Ces gaz peuvent ainsi rester piégés tant que la glace ne fond pas. L'analyse des carottes glaciaires permet donc de connaître la composition de l'atmosphère au moment où la glace s'est formée.