



EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PSI

PHYSIQUE 2

Durée : 4 heures

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées
--

Le sujet comporte 14 pages dont :

- 12 pages d'énoncé du sujet,
- 2 pages de données numériques et de formules.

Autour de l'eau

Cette étude de sciences physiques et chimiques aborde différents thèmes liés à l'eau. Les différentes parties sont indépendantes entre elles.

A. Architecture moléculaire.

1) Dans quelles périodes et quelles colonnes de la classification périodique trouve-t-on les éléments : H, C et O ? Préciser la structure électronique de ces trois atomes dans leur état fondamental.

- 2) En déduire les représentations de Lewis et les géométries des molécules H_2O et CO_2 .
- 3) Ces molécules sont-elles polaires ? Préciser par un schéma le sens et la direction du moment dipolaire éventuel $\vec{\mu}$ de chaque molécule.

B. Structure cristallographique.

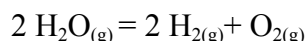
De la pression atmosphérique normale et jusqu'à des pressions de l'ordre de 2000 bars, les molécules d'eau de la glace ordinaire, appelée glace I_h forment une structure cristalline suivant un réseau hexagonal. Néanmoins, la glace peut adopter d'autres structures cristallines. C'est ainsi qu'on rencontre aussi de la glace I_c à structure cubique à faces centrées.

Pour la glace I_c les molécules d'eau s'agencent suivant une maille cubique à faces centrées dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est aussi occupée par les atomes d'oxygène. Le paramètre de maille est noté a . Entre deux atomes d'oxygène voisins, on trouve un atome d'hydrogène. Celui-ci n'est pas situé au milieu de ces deux atomes d'oxygène. La distance entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène peut ainsi prendre deux valeurs notées d_1 et d_2 avec $d_1 < d_2$.

- 4) Définir le terme « variétés allotropiques ».
- 5) Représenter :
- a) dans l'espace, une maille élémentaire de cette structure à faces centrées et n'y faire figurer, pour des raisons de clarté, que les atomes d'oxygène.
 - b) un site tétraédrique en faisant figurer les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène.
- 6) Pourquoi cette glace est-elle qualifiée de glace diamant ?
- 7) Combien y a-t-il d'atomes d'oxygène et d'atomes d'hydrogène par maille de côté a ?
- 8) Quelle relation existe-t-il entre d_1 , d_2 et a ? Application numérique : déterminer d_2 .
- 9) On trouve deux types de liaisons O-H. Qualifier chacune de ces liaisons et préciser celle qui correspond à la distance d_1 et celle qui correspond à la distance d_2 .

C. Stabilité thermodynamique de la molécule d'eau.

On considère la réaction de dissociation de l'eau :



- 10) Déterminer à 298 K, l'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ et l'entropie standard de réaction, notée $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$. Commenter les signes de ces grandeurs.
- 11) En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, déterminer, à 400 K, la constante d'équilibre $K^\circ(400 \text{ K})$. Commenter.

- 12) Cet équilibre est étudié, sous la pression de 1 bar et à la température de 400 K, en partant de H_2O pur. Etablir la relation entre $K^\circ(400 \text{ K})$ et le coefficient de dissociation de l'eau noté α_1 . Simplifier cette expression. Déterminer la valeur numérique de α_1 .
- 13) La molécule d'eau est-elle plus stable à haute température ou à basse température ? A haute pression ou à basse pression ?
- 14) En partant de H_2O pur, à la température de 3000 K et sous la pression de 1 mbar, une étude similaire à celle effectuée précédemment nous a fourni un coefficient de dissociation de l'eau $\alpha_2 \approx 0,3$. Conclure quant à la stabilité de la molécule d'eau dans ces nouvelles conditions.
- 15) Cet équilibre étant réalisé à une pression et à une température T fixées, pour lesquelles le système comporte n_g moles de gaz (n_{H_2} moles de dihydrogène), on introduit alors une très faible quantité dn_{H_2} mole de dihydrogène. L'affinité chimique varie de dA . Exprimer dA en fonction de R , T , n_g , n_{H_2} et dn_{H_2} . En déduire le sens d'évolution du système.

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

- 16) Préciser l'allure du diagramme (P,T) de l'eau. Quelle particularité présente-t-il ? Citer un fait expérimental lié à celle-ci.
- 17) Certains scientifiques pensent que la simple molécule d'eau se forme, au sein des nébuleuses, dans des zones peu exposées au rayonnement ultra-violet, à une température de l'ordre de 3000 K.
- L'étude thermodynamique précédente est-elle en accord avec cette hypothèse ?
 - Quel aspect peut expliquer que les zones plus froides ne s'avèrent pas plus propices à la formation de l'eau ?
 - Dans le système solaire, excepté sur la terre, pourquoi ne trouve-t-on l'eau quasiment que sous forme de glace et de vapeur ?

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

L'eau sous forme liquide est un élément essentiel à la vie telle que nous la connaissons. Néanmoins, elle doit aussi contenir une quantité suffisante de dioxygène dissous pour réguler la nature de la faune et de la flore.

Diagramme potentiel-pH du manganèse :

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K, pour une concentration totale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 1). On s'intéresse aux espèces suivantes : $\text{Mn}_{(\text{s})}$, Mn^{2+} , Mn^{3+} , $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. On superpose en pointillés le diagramme E-pH de l'eau.

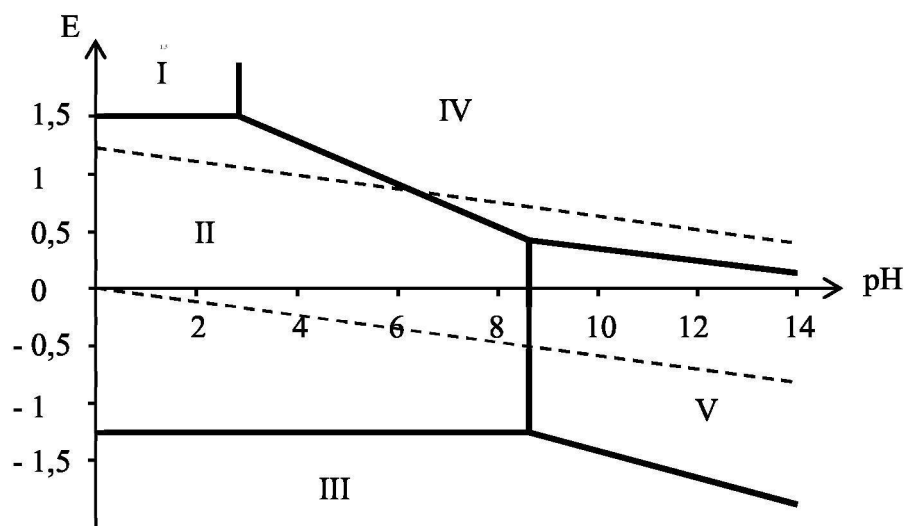


Figure 1

Les frontières verticales sont respectivement à $\text{pH} = 2,8$ et à $\text{pH} = 8,6$.

- 18) Préciser le nombre d'oxydation du manganèse dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I à V.
- 19) Rappeler les deux demi-équations « rédox » associées à l'eau. En déduire les deux équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention habituelle $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, à $T = 298 \text{ K}$.
- 20) D'après les positions des domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces liées au manganèse, déterminer les valeurs approchées du pK_s de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et du potentiel standard $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)})$.
- 21) a) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ?
b) Avec la même expérience effectuée en milieu basique ($\text{pH} \sim 11$), on n'observe aucun dégagement gazeux. Expliquer.
- 22) Ce diagramme est-il utilisable pour une concentration de travail de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

Dosage du dioxygène dissous :

Première étape :

On remplit d'eau à doser une fiole de 250 mL jusqu'à son trait de jauge. On y place un barreau aimanté. On ajoute ensuite quelques pastilles de soude et 2,00 g de chlorure de manganèse.

- 23) On bouche immédiatement la fiole jaugée avant d'agiter jusqu'à dissolution des réactifs. Justifier cette opération.
- 24) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre la soude et le manganèse (II). Le composé obtenu est-il soluble ?
- 25) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre le composé précédent et l'oxygène dissous dans l'eau. Justifier, par l'analyse du diagramme potentiel-pH, l'utilisation de la soude.

Deuxième étape :

On ouvre la fiole jaugée au bout de 30 minutes, on verse son contenu dans un erlenmeyer et on ajoute immédiatement un peu d'acide sulfurique concentré et 1,00 g d'iodure de potassium.

- 26) Justifier pourquoi on doit attendre 30 minutes avant d'effectuer cette seconde étape. Quelles précautions indispensables, liées à la sécurité, doit-on prendre lors de cette deuxième étape ?
- 27) Après addition de l'acide sulfurique, sous quelle forme se trouve le Mn(III) ?
- 28) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre le manganèse (III) et l'ion iodure.
- 29) En fait, le diiode est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans une solution contenant des ions iodures. On obtient alors un ion complexe I_3^- . La solution est alors limpide et de couleur jaune. Quelle équation doit-on écrire en toute rigueur pour cette deuxième étape ?

Troisième étape :

On prélève alors un volume $V_0 = 100$ mL de cette solution et on la dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On utilise de l'iotect (thiodène) comme indicateur de fin de réaction qui donne une coloration bleue à la solution en présence de I_2 .

- 30) Quel instrument de verrerie peut-on utiliser pour mesurer ce prélèvement ?
- 31) Le dosage effectué cet hiver nous a donné un volume à l'équivalence : $V_{\text{eq}} = 15,3$ mL avec une incertitude de 0,5 mL.
- a) Ecrire l'équation bilan entre le thiosulfate et le complexe I_3^- , ou entre le thiosulfate et le diiode.
- b) En déduire la concentration de $[O_2]$ dissous. On précisera son incertitude relative.
- 32) Les quantités de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium introduites initialement étaient-elles suffisantes ?
- 33) Le même dosage, effectué au printemps, nous avait fourni une concentration de $[O_2] = 4,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une incertitude de 3 %. Ce résultat est-il en accord avec le dosage réalisé cet hiver ? Sinon commenter.

Données numériques et constantes physiques :

Masse volumique de l'eau liquide : 10^3 kg.m^{-3} .

Paramètre de maille de la glace 1_c : $a = 637 \text{ pm}$.

Plus petite distance O-H pour la glace 1_c : $d_1 = 98 \text{ pm}$.

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On donne à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$S^\circ(\text{H}_{2(g)}) = 130,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 188,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Potentieux standards à 298 K :

$E^\circ(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

On prendra : $\frac{RT \ln(x)}{F} = 0,06 \log(x)$

Masse molaire du chlorure de manganèse ($\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$) : 198 g.mol^{-1} .

Masse molaire de l'iodure de potassium KI : 166 g.mol^{-1} .

Quelques ordres de grandeurs :

Point triple de l'eau : 0°C , $P = 611 \text{ Pa}$.

Point critique de l'eau : 374°C , $P = 2,18.10^{10} \text{ Pa}$.

Température et pression moyennes de quelques planètes :

Mercure : $\theta = 170^\circ\text{C}$, $P = 10^{-7} \text{ Pa}$.

Venus : $\theta = 470^\circ\text{C}$, $P = 9.10^6 \text{ Pa}$.

Mars : $\theta = -40^\circ\text{C}$, $P = 800 \text{ Pa}$.

Terre : $\theta = 15^\circ\text{C}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$.

Jupiter : $\theta = -161^\circ\text{C}$, $P = 10^6 \text{ Pa}$.

Saturne : $\theta = -189^\circ\text{C}$ pour $P = 10^6 \text{ Pa}$, $\theta = -139^\circ\text{C}$ pour $P = 10^7 \text{ Pa}$.

Neptune : $\theta = -218^\circ\text{C}$ pour $P = 10^6 \text{ Pa}$, $\theta = -201^\circ\text{C}$ pour $P = 10^7 \text{ Pa}$.