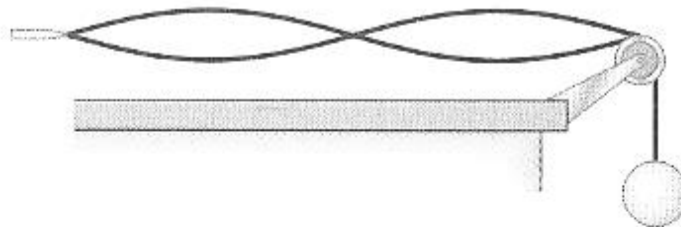


ResPb 1 : oral CCP PSI 2015

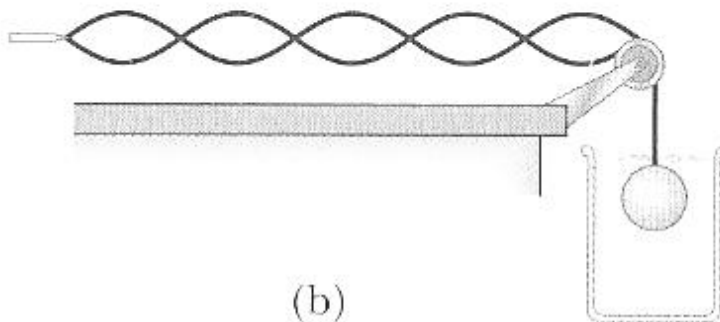
Une corde horizontale, sans raideur, est attachée à l'une de ses extrémités par une lame vibrante. A l'autre extrémité, la corde passe par une poulie et est reliée à une sphère de masse $m = 2,00 \text{ kg}$. La corde oscille et on observe la situation de la figure (a).

Ensuite la sphère est totalement immergée dans un récipient contenant de l'eau. Dans cette configuration, la corde oscille toujours mais désormais on observe la situation figure (b).

Estimer la valeur du rayon de la sphère.



(a)



(b)

Problème 2 : Autour de l'eau (toute la partie chimie de CCP PSI 2012)

je sais que c'est inutile car vous n'y aviez même pas pensé... mais je vous rappelle qu'aller chercher le corrigé sur internet peut paraître rassurant quand on bloque, mais ça ne permet pas de progresser

A. Architecture moléculaire (facultatif)

- 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 H₂O et CO₂.
- 3) Ces molécules sont-elles polaires ? Préciser par un schéma le sens et la direction du moment dipolaire éventuel \vec{m} de chaque molécule.

B. Structure cristallographique (facultatif)

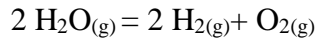
De la pression atmosphérique normale et jusqu'à des pressions de l'ordre de 2000 bars, les molécules d'eau de la glace ordinaire, appelée glace I_h forment une structure cristalline suivant un réseau hexagonal. Néanmoins, la glace peut adopter d'autres structures cristallines. C'est ainsi qu'on rencontre 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 d₁ et d₂ avec d₁ < d₂.

- 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 d₁, d₂ et a ? Application numérique : déterminer d₂.
- 9) On trouve deux types de liaisons O-H. Qualifier chacune de ces liaisons et préciser celle qui correspond à la distance d₁ et celle qui correspond à la distance d₂.

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.

a) L'étude thermodynamique précédente est-elle en accord avec cette hypothèse ?

b) Quel aspect peut expliquer que les zones plus froides ne s'avèrent pas plus propices à la formation de l'eau ?

c) 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 : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$, Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et Mn^{3+} . On superpose en pointillés le diagramme E-pH de l'eau.

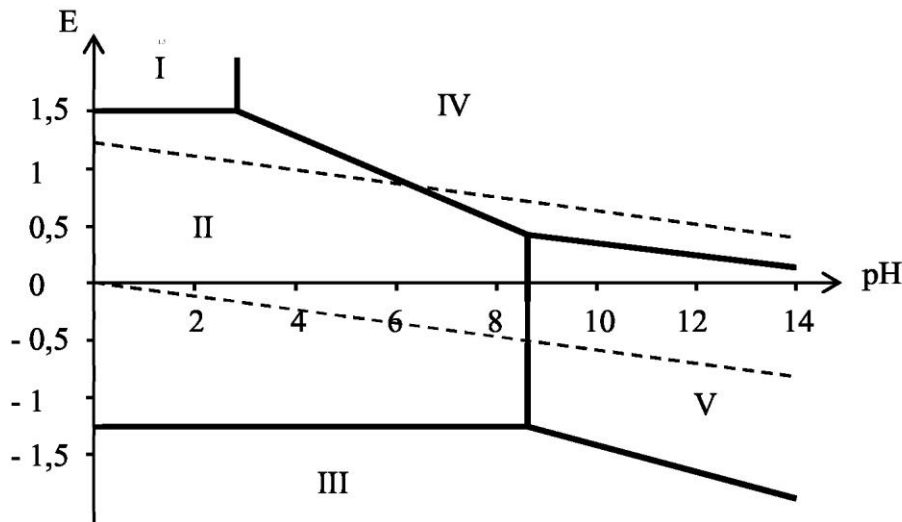


Figure 1

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 $C = 1,50 \cdot 10^{-2}$ 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 : $V_{\text{éq}} = 15,3$ 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 $[O_2] = 4,32 \cdot 10^{-4}$ 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 : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$S^\circ(\text{H}_2_{(g)}) = 130,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$S^\circ(\text{O}_2_{(g)}) = 205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

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

Potentiels 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 : $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 611 \text{ Pa}$.

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

Température et pression moyennes de quelques planètes :

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

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

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

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

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

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

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