

## Liste des questions ouvertes

		PC	MP/PT	PSI	BCPST
<b>Salage des routes ☆</b> .....	9	✓		✓	✓
Pourquoi sale-t-on les routes et comment procéder ?					
<b>Jardiner en hiver ? ☆☆</b> .....	11	✓		✓	✓
Quel est l'état final du système ?					
<b>Vinaigre ménager ☆☆</b> .....	13	✓		✓	✓
Quel est le $pH$ de ce vinaigre ?					
<b>Caténation du soufre ☆☆☆</b> .....	15	✓		✓	✓
Quelle est la formule de la molécule de soufre en solution dans le disulfure de carbone ?					
<b>La mer ☆☆</b> .....	17	✓		✓	✓
Estimer la température moyenne à laquelle l'eau des mers et des océans commence à geler.					
<b>Glace à la vanille ☆</b> .....	19	✓		✓	✓
Comment procéder ?					
<b>Vodka fraîche ☆</b> .....	20	✓		✓	✓
Que se passe-t-il si une vodka est placée au congélateur ?					
<b>Bouilleur de cru ☆</b> .....	22	✓			✓
Déterminer le degré alcoolique maximal de l'eau-de-vie recueillie par distillation.					

**Fontaine ☆☆** .....  
 Interpréter le plus complètement possible l'expérience du jet  
 d'eau.

26

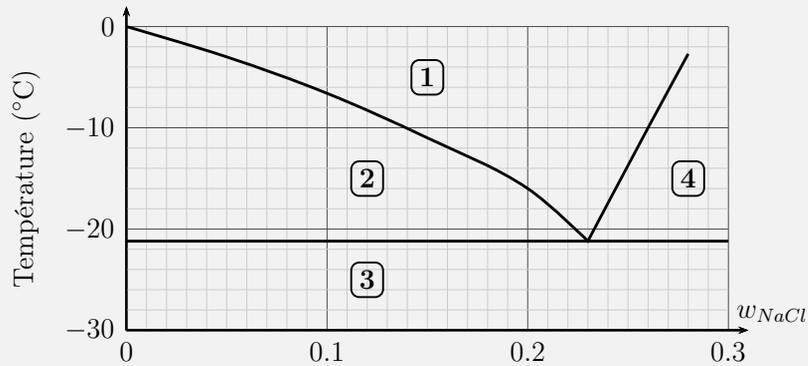
✓	PC
	MP/PT
	PSI
✓	BCPST

# Salage des routes

Après un épisode neigeux, la température chute à  $-10^\circ\text{C}$ .

## Pourquoi sale-t-on les routes et comment procéder ?

**Données :** Portion du diagramme binaire eau- $\text{NaCl}$  (en fraction massique)



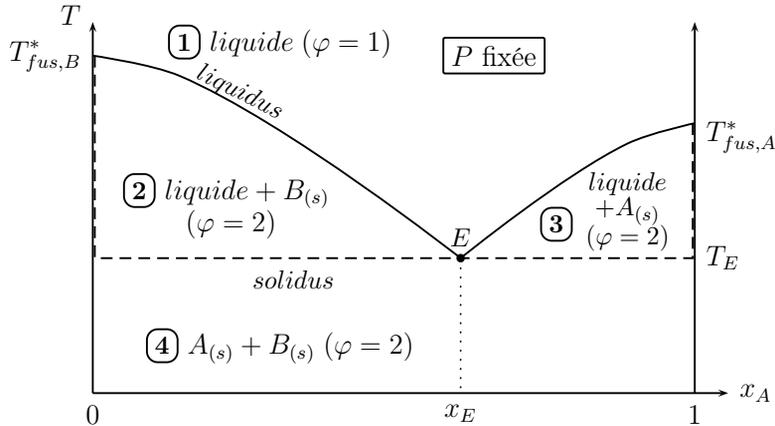
### À savoir avant de commencer...

Identifier les domaines d'un diagramme binaire liquide-solide isobare dans le cas de miscibilité nulle à l'état solide.

Quatre domaines apparaissent sur ce type de diagramme isobare (voir le diagramme).  $E$  est le point eutectique : c'est le seul point du diagramme pour lequel les trois phases liquide,  $B_{(s)}$  et  $A_{(s)}$  coexistent sur le palier. Au point  $E$  la variance est 1, en effet le système est composé de deux solides non miscibles ( $A$  et  $B$ ) et de deux liquides ( $A$  et  $B$ ) totalement miscibles. Il faut compter  $X = 6$  paramètres intensifs :  $T$ ,  $P$ ,  $x_A^s$ ,  $x_B^s$ ,  $x_A^\ell$  et  $x_B^\ell$  et  $Y = 5$  relations : dans la phase solide  $x_A^s = 1$  (seul dans sa phase) et  $x_B^s = 1$  (seul dans sa phase), dans la phase liquide  $x_B^\ell + x_A^\ell = 1$ , l'équilibre des phases  $A_{(s)} \rightleftharpoons A_{(\ell)}$  et  $B_{(s)} \rightleftharpoons B_{(\ell)}$ . L'eutectique est le point triple du diagramme. La variance vaut donc  $v = X - Y = 1$ , comme la pression est fixée, température et composition sont imposées (respectivement  $T_E$  et  $x_E$ ).

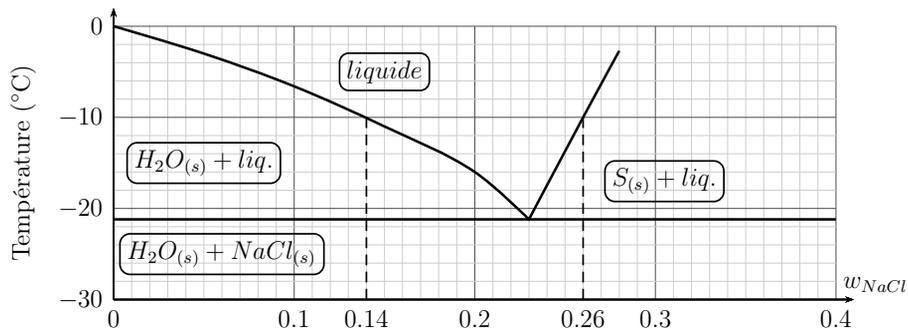
- Le *liquidus* (en trait plein) est constitué de deux arcs se coupant en  $E$ .

- Le *solidus* (en trait pointillé) est constitué de deux verticales à 0 et 1 (les solides étant non miscibles, la composition des phases solides est 0 ou 1). On rajoute parfois dans le *solidus* l'horizontale à  $T_E$  (le *solidus* est alors défini comme le lieu des points de fusion commençante).



## Réponse

À  $-10^\circ\text{C}$ , l'eau est sous forme solide, il peut alors apparaître des plaques de verglas sur les routes. Pour améliorer l'adhérence des véhicules sur la route, il faut faire fondre la glace. En ajoutant du sel, on obtient un mélange binaire. D'après le diagramme,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaCl}$  forment un mélange binaire avec miscibilité nulle des solides. L'eutectique est obtenu pour une fraction massique de  $w_E = 23\%$  en  $\text{NaCl}$  et une température de  $T_E = -21,2^\circ\text{C}$ . À cette composition  $w_E$  précise, et au-dessus de cette température  $T_E$  le mélange est liquide.  $T_E$  est la température limite au-dessus de laquelle le salage des routes est encore possible à condition d'obtenir la bonne fraction massique...



**Rq**  $S_{(s)}$  n'est pas du  $\text{NaCl}$  solide pur mais une forme dihydratée  $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Cette connaissance n'est pas nécessaire pour expliquer l'intérêt du salage des routes.

Pour éviter la formation de plaques glissantes, il faut empêcher l'existence des formes solides  $S_{(s)}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ . D'après le diagramme, pour avoir le mélange sous forme liquide, à  $-10^\circ\text{C}$ , il faut que la fraction massique de  $\text{NaCl}$  soit comprise entre 14% et 26%

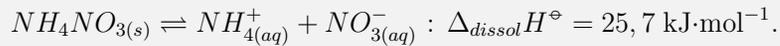
# Jardiner en hiver ?

Le nitrate d'ammonium  $NH_4NO_{3(s)}$  est une poudre très soluble dans l'eau et principalement utilisée comme engrais azoté. Dans ce cas, il est mieux connu sous le nom d'ammonitrate. En hiver, un jardinier amateur mélange 80 g de cet engrais à  $0^\circ\text{C}$  dans 1 L d'eau liquide à  $0^\circ\text{C}$  contenue dans un récipient métallique calorifugé.

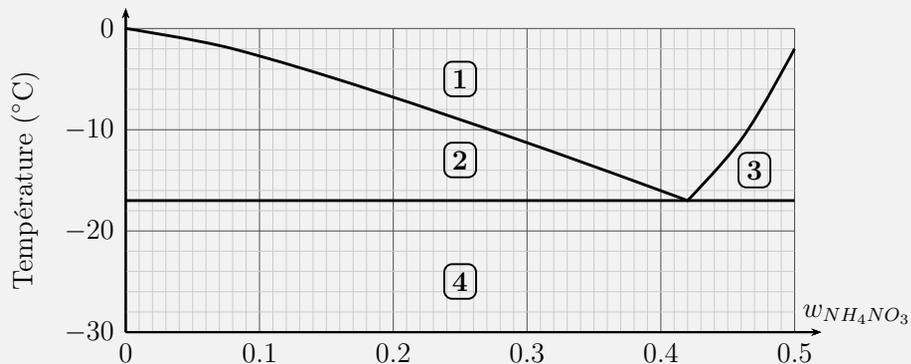
## Quel est l'état final du système ?

### Données :

- Pour l'eau :
  - Capacité thermique massique de l'eau :  $c_{eau} = 4,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
  - Enthalpie molaire de fusion de l'eau :  $\Delta_{fus}H^\ominus(H_2O) = 6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Réaction de dissolution du nitrate d'ammonium :



- Masses molaires :  $\mathcal{M}_{NH_4NO_3} = 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\mathcal{M}_{H_2O} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Portion du diagramme binaire eau- $NH_4NO_3$  (en fraction massique) :



### Indication

Identifier les états possibles du mélange.

---

## Réponse

---

Les domaines du diagramme sont :

- **1** : liquide
- **2** : liquide +  $H_2O$  solide
- **3** : liquide +  $NH_4NO_3$  solide
- **4** :  $NH_4NO_3$  solide +  $H_2O$  solide

La réaction de dissolution étant endothermique, on peut penser que la solution se refroidit et qu'une partie peut éventuellement se solidifier. Le sel de nitrate d'ammonium étant très soluble, on suppose qu'il se dissout entièrement dans l'eau. La masse de sel introduit correspond à une quantité de matière  $n_{sel} = 1$  mole ( $\mathcal{M}_{sel} = 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et une fraction massique  $w_{sel} = \frac{m_{sel}}{m_{sel} + m_{eau}} \approx \frac{m_{sel}}{m_{eau}} \approx 0,08$ .

Le mélange est liquide si la température finale du système (après évolution) est supérieure à  $T_f = -2^\circ\text{C}$ . Or l'étape de dissolution endothermique correspond à une variation d'enthalpie  $\Delta H_{dissol} = n_{sel}\Delta_{dissol}H^\ominus = 25,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que le refroidissement de la solution (de capacité thermique voisine de celle de l'eau) entraîne une diminution d'enthalpie  $\Delta H \approx (m_{sel} + m_{eau})c_{eau}\Delta T = -9,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  si le système passe de  $T_f^* = 0^\circ\text{C}$  à  $T_f$ . La dissolution est une transformation qui prélève donc davantage d'énergie que celle libérée par le refroidissement de la solution. L'énergie prélevée excédentaire sert à solidifier une partie de l'eau. L'état final du système correspond au domaine **2**.

Il faut ensuite déterminer la quantité  $n$  de liquide (l'eau uniquement) qui s'est solidifiée. On considère le système : {récipient + solution} pour une évolution monobare et adiabatique, alors :

$$\Delta H_{adiabatique} = 0 = \Delta H_{dissol} + \Delta H_{solidificat^\ominus} + \Delta H_{T_f^* \rightarrow T_f}$$

La capacité thermique du récipient est négligée et la solution est principalement constituée d'eau ( $c_{eau} \approx c_{solution}$ ).

- $\Delta H_{dissol} = n_{sel}\Delta_{dissol}H^\ominus$  ;
- $\Delta H_{solidificat^\ominus} = -n\Delta_{fus}H^\ominus$  ( $n$  représente la quantité d'eau qui se solidifie) ;
- $\Delta H_{T_f \rightarrow -T_f^*} = m_{tot}c_{eau}\Delta T$ .

La quantité d'eau qui se solidifie est :

$$n = \frac{n_{sel}\Delta_{dissol}H^\ominus + m_{tot}c_{eau}\Delta T}{\Delta_{fus}H^\ominus} \approx 2,8 \text{ mol}$$

Cela correspond à une masse d'eau solide  $m_{glace} = 50 \text{ g}$ .

Le système à l'équilibre est constitué d'une solution aqueuse d'ammonitrate avec 50 g de glace.

# Vinaigre ménager

Le vinaigre blanc est un produit ménager miracle qui peut nettoyer, détartrer, détacher, désinfecter, désodoriser, et en plus d'être écologique et biodégradable, il est également très économique. En utilisant un freezer de température réglable, on constate qu'un vinaigre ménager "surpuissant et concentré" commence à congeler à  $-7^\circ\text{C}$ .

## Quel est le pH de ce vinaigre ?

### Données :

- Le vinaigre est une solution aqueuse à faible teneur d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sa densité est environ 1,01.
- Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $O = 16$  ;  $C = 12$  ;  $H = 1,0$
- $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- Diagramme binaire eau-acide acétique (en fraction molaire d'acide) :



## Indication

Déterminer la composition de ce vinaigre.

## Réponse

Le début de solidification apparaît à 266 K donc pour une fraction molaire en acide  $x = 0,04$  lue sur le diagramme pour lequel les domaines sont :

- **1** : liquide
- **2** : liquide +  $H_2O$  solide
- **3** : liquide +  $CH_3COOH$  solide
- **4** :  $CH_3COOH$  solide +  $H_2O$  solide

**Rq** La fraction  $x \approx 0,7$  est rejetée car un vinaigre est une solution aqueuse ! Et non un mélange.

On en déduit la quantité d'acide  $n_a$  dans 1 L de solution de masse  $m = \rho V = 1010$  g (principalement de l'eau de quantité  $n_e = m/M_{H_2O} \approx 56$  mol) :

$$x = \frac{n_a}{n_a + n_e} \approx \frac{n_a}{n_e} \Rightarrow n_a = xn_e \approx 2,2 \text{ mol}$$

La concentration en acide est donc  $C = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La réaction prépondérante est la dissociation de l'acide faible  $HA$  de constante thermodynamique  $K^\ominus = K_A = 10^{-4,8}$  : il s'agit de la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (ici l'eau).

	$HA$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$A^-$	+	$H_3O^+$
EI ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$C$		-		0		0
EF	$C - x$		-		$x$		$x = h$

Si la  $RP$  est peu avancée (acide peu dissocié),  $x \ll C$  et l'équilibre donne :

$$K_A = \frac{x^2}{c^\ominus (C - x)} \Rightarrow x = \sqrt{K_A C c^\ominus} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**Rq** Cette valeur est effectivement négligeable devant  $C$ , l'hypothèse peu avancée est validée.

Il vient alors  $[A^-] = [H_3O^+] = x = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis on conclut :

$$pH = -\log(h/c^\ominus) = 2,3$$

Comme les ions  $HO^-$  sont minoritaires car  $o = K_E/h = 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll h$ , l'autoprotolyse de l'eau est négligeable devant la  $RP$ .