

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r H - T_{\gamma \rightarrow \alpha} \Delta_r S \Leftrightarrow \Delta_r H = H_{m,\alpha} - H_{m,\gamma} = T_{\gamma \rightarrow \alpha} \cdot \Delta_r S = T_{\gamma \rightarrow \alpha} \cdot (S_{m,\alpha} - S_{m,\gamma})$$

Q45 : D'après les Q43 et Q44, on a, à l'équilibre, $\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\gamma} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\gamma} - V_{m,\alpha}} = -\frac{\Delta_r H(T,P)}{T_{\gamma \rightarrow \alpha}(V_{m,\gamma} - V_{m,\alpha})}$. Si on suppose que $\Delta_r H$ (et donc $\Delta_r S$) varie peu avec T et P dans les intervalles de températures et de pression considérés, on a :

$$\Delta P = P - P_{\text{atm}} \approx -\frac{\Delta_r H \cdot \Delta T}{T_{\gamma \rightarrow \alpha} \cdot (V_{m,\gamma} - V_{m,\alpha})} \text{ avec } \Delta T = T - T_{\gamma \rightarrow \alpha}, \text{ d'où :}$$

$$\Delta P = -\frac{6700 \times (25 - 147)}{(147 + 273) \cdot (41 - 38) \cdot 10^{-6}} = \frac{6700 \times 122}{420 \cdot 3 \cdot 10^{-6}} \approx 6 \cdot 10^8 \text{ Pa} \gg P_{\text{atm}}$$

Comme le critère d'évolution à T et P constantes est $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$, la phase α est stable si pour la transformation physico-chimique d'équation $\text{AgI}_\beta(s) = \text{AgI}_\alpha(s)$, on a $\Delta_r G(T, P) < 0$. D'après ce qui précède, en posant $P_1 = P_{\text{atm}} + \Delta P$, on a $\Delta_r G(T_a, P_1) = 0$. En faisant varier la pression à $T = T_a$ constante, $\Delta_r G(T_a, P_2) \approx \Delta_r G(T_a, P_1) + \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_T (P_2 - P_1) = (V_{m,\alpha} - V_{m,\gamma}) \cdot (P_2 - P_1)$.

Comme $V_{m,\alpha} - V_{m,\gamma} < 0$, la phase α est stable si $P_2 > P_1 \approx 6000 \text{ bar}$.

Q46 : La transformation physico-chimique d'équation $\text{AgI}_\beta(s) = \text{AgI}_\alpha(s)$ s'accompagne d'une expansion des cristaux de $\text{AgI}(s)$ (d'après la Q42, $V_{m,\alpha} = 38 \text{ cm}^3$ et $V_{m,\gamma} = 41 \text{ cm}^3$). Si les cristaux de $\text{AgI}_\alpha(s)$ sont dans une matrice de verre, cette expansion est impossible ce qui bloque la transformation de la phase α en phase γ .

Q47 – 48 : Pour une particule sphérique de rayon r , $E_{\text{surf}} = 4\pi r^2 \sigma$. Pour une mole de AgI , en notant N_φ le nombre de particules sphériques de rayon r_φ dans la phase φ , et V_φ le volume d'une de particule sphérique de rayon r_φ on a :

$$E_{m,\text{surf}}(\varphi) = \frac{N_\varphi 4\pi r_\varphi^2 \sigma_\varphi}{n_\varphi} = \frac{3N_\varphi V_\varphi \sigma_\varphi}{n_\varphi r_\varphi} = \frac{3V_{m,\varphi} \sigma_\varphi}{r_\varphi}$$

Q49 : jamais vu correcte dans une copie.

Q50 – 51 : À l'anode en $\text{Ag}(s)$: $\text{Ag}(s) \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$, à la cathode en graphite : $\frac{1}{2} \text{I}_2 + e^- \rightarrow \text{I}^-$ d'où l'équation de la réaction de fonctionnement $\text{Ag}(s) + \frac{1}{2} \text{I}_2(s) = \text{AgI}(s)$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r = \Delta_r G^\circ(\text{AgI}(s), T) = -\mathcal{F} \Delta E$$

$$\Leftrightarrow \Delta E = \frac{\Delta_r G^\circ(\text{AgI}(s), T)}{-\mathcal{F}} = \frac{-66200}{-96500} \approx \frac{6,6}{9,7} \approx \frac{2}{3} \approx 0,7 \text{ V}$$

Question quasiment jamais vu correcte dans une copie.

Q52 - 53 – 54 – 55 : Très peu abordées par les candidats, jamais vues correctes dans une copie.

3.1.3. Filière PSI

Remarques générales

Le sujet de la session 2018 avait pour thème le bioéthanol et abordait des thèmes variés de la chimie générale. De nombreuses questions étaient indépendantes, ce qui évitait aux candidats d'être bloqués en

cours d'épreuve. Il est regrettable de constater que les applications numériques, en l'absence de calculatrice, sont rarement menées à leur terme.

Remarques particulières

Question 1 : Rappelons que la structure de Lewis est la formule développée d'une espèce chimique comportant tous les doublets liants et non liants.

Question 2 : Le terme anaérobie n'a pas été compris par certains candidats.

Question 3 : Le jury rappelle qu'une expression littérale complète doit être donnée, avant de faire les applications numériques

Question 5 : Question classique de thermochimie, pour laquelle une infime proportion des candidats a eu le maximum de points. Il faut donner des hypothèses réalistes et les justifier, avant de procéder aux AN.

Question 8 et 9 : Les valeurs des concentrations aux frontières ne sont pas justifiées. La relation $\text{pH} = \text{pK}_a$ doit être démontrée. Les candidats confondent demi-équation rédox et réaction acide-base.

Question 10 : Le potentiel standard du couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ ne pouvait pas être déterminé par simple lecture de l'ordonnée à l'origine pour la frontière séparant les deux espèces de ce couple.

Question 11 : Nous rappelons que la configuration électronique d'un ion se déduit de celle de l'atome neutre correspondant, qu'il faut donc établir en premier lieu.

Question 12 : Les protocoles de dilution font trop souvent intervenir des béchers ou erlenmeyers pour mesurer des volumes alors que ces éléments de verrerie ne peuvent donner, au mieux, qu'un volume très approximatif à l'aide de leurs graduations.

Question 13 et 14 : Toutes les tentatives d'écriture directe des équations de réactions redox se sont traduites par des échecs. Il faut systématiquement établir les demi-équations de réactions qui seront ensuite combinées pour éliminer les électrons.

Question 16 : Le dosage en retour pour lequel on dose l'excès de l'un des réactifs qui a réagi avec l'espèce dont on veut déterminer la quantité a été peu abordé et dans de rares cas correctement traité.

Question 20 : Beaucoup d'incohérences entre les réponses à cette question et celles des questions précédentes. En particulier, les deux couples redox impliqués ont rarement été correctement identifiés alors que l'énoncé de la question 18 rappelait l'équation globale de fonctionnement de la pile à utiliser.

Question 21 : Les candidats ont tenté, en vain, de calculer la f.e.m. de la pile en faisant la différence des potentiels d'électrode. Les potentiels standard des différents couples n'étant pas fournis, cette méthode ne pouvait pas aboutir, il fallait utiliser les grandeurs thermodynamiques standard données dans l'énoncé.

Question 22 : Il était attendu une justification pour cette question.

Question 23 : Un ordre de grandeur correct était attendu pour le rayon atomique.

Conclusion

Les années se suivent et se ressemblent ! À savoir que trop peu de candidats s'investissent dans cette épreuve de chimie. Nombreux sont ceux qui n'ont pas assimilé les notions élémentaires du programme de leurs deux années de CPGE. C'est vraiment dommage, car un minimum d'effort dans cette matière leur assurerait une note très correcte au concours. Nous tenons toutefois à féliciter les candidats qui ont su gérer correctement l'ensemble des questions.