

## **CONSIGNES**

### **Format et rédaction :**

- *Cette épreuve est composée de 11 pages + 1 page vide.*
- *Tous les résultats doivent être inscrits dans les espaces réservés à cet effet.*

### **Calculs et matériel autorisé :**

- *Vous êtes autorisé(e) à utiliser des calculatrices électroniques de poche non programmables.*
- *Chaque calcul doit être précédé d'une expression littérale.*

### **Communication et restrictions :**

- *Aucun échange de réponses ou de matériel n'est autorisé entre les candidats.*
- *Les réponses numériques doivent inclure des unités correctes pour être prises en compte.*
- *Toutes les réponses doivent être justifiées.*

### **Utilisation de l'espace disponible :**

- *En cas de besoin, utiliser la page vide à la fin du cahier. Signaler son utilisation dans l'espace réservé à la réponse finale.*

### **Brouillons et corrections :**

- *Aucun brouillon ne doit être joint à votre copie.*
- *Si le candidat constate une anomalie dans l'énoncé durant l'épreuve, il est tenu de la noter sur sa copie et de poursuivre sa composition en explicitant les modifications qu'il a été amené à effectuer.*

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES  
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.**

# Concours Biologie et Géologie Chimie inorganique

**Notations et données numériques****États des constituants physicochimiques :**

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

**Notations :**

- L'exposant  $\ominus$  signifie standard.
- $\mu_i^\ominus$  : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase  $\varphi$ .
- $\% w_i^\ominus$  : pourcentage massique du constituant « i » dans la phase  $\varphi$ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.

**Constantes physiques :**

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- Constante de Faraday :  $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .
- Concentration standard :  $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Données numériques :**

- Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : Sb = 122 ; As = 75.
- Points de fusions ( $^\circ\text{C}$ ) : As = 810,00 ; Sb = 630,76.

Les grandeurs thermodynamiques à 298 K et sous la pression de 1 bar :

Espèce	UF <sub>6</sub> (g)	U <sub>2</sub> F <sub>9</sub> (sd)	UF <sub>5</sub> (sd)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$	?	-3907,02	-2023,80
$S_m^\ominus / \text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	?	0,32	0,20

**À 298 K,**

- Potentiels redox standard à  $pH = 0$  :

Couple Ox/Red	$E^\ominus$ (Ox/Red) en V / ESH
$U^{4+}(aq)/U^{3+}(aq)$	-0,54
$U^{3+}(aq)/U(sd)$	-1,66
$UO_3(sd)/UO_2(sd)$	0,64
$UO_2(sd)/U^{3+}(aq)$	-0,79
$UO_2(sd)/U(sd)$	-1,44
$UO_2^{2+}(aq)/UO_2(sd)$	0,41

- La constante de Nernst :  $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$

**Conversion :**

- 1 bar = 750 mmHg

**Problème 1 : équilibre chimique**

Soit la réaction d'équation-bilan :  $3UF_5(sd) = U_2F_9(sd) + UF_6(g)$  (1)

**Q1)** Donner l'expression puis calculer la variance.

**Q2)** Interpréter le résultat.

**Q3)** Exprimer la loi d'action de masse pour la réaction (1).

△ On considère que l'enthalpie molaire standard de la réaction  $\Delta_r H^\ominus$  et l'entropie molaire standard de la réaction  $\Delta_r S^\ominus$  sont indépendantes de la température.

Sachant que les pressions d'équilibre de la réaction (1) sont données par la relation :

$\log_{10}(P_{UF_6})_{eq} = -\frac{2942}{T} + 7,639$  dans laquelle la pression est exprimée en mmHg et la température en K.

Déterminer l'expression puis calculer :

**Q4)** l'enthalpie molaire standard de la réaction (1) à 298K.

**Q5)** L'entropie molaire standard de la réaction (1) à 298 K

**Q6)** Quel est l'effet de l'augmentation de la température par chauffage sur un système initialement à l'équilibre d'équation-bilan (1) ? Argumenter la réponse.

**Q7)** Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre molaire standard de la réaction (1) à 298 K.

**Q8)** Établir l'expression qui permet le calcul de la constante d'équilibre  $K_r^\ominus$  de la réaction (1).

**Q9)** Calculer sa valeur à 298 K.

△ En utilisant les grandeurs thermodynamiques appropriées, déterminer l'expression puis calculer :

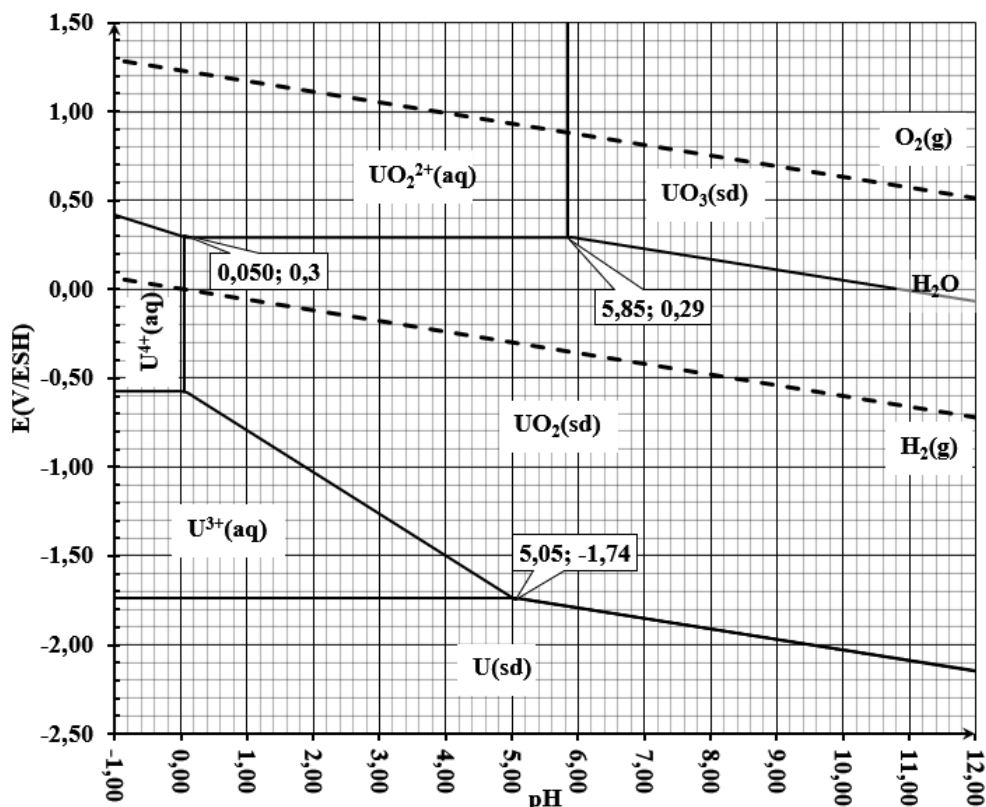
**Q10)** l'enthalpie molaire standard de formation de  $\text{UF}_6(\text{g})$ .

Q11) L'entropie molaire standard de  $\text{UF}_6(\text{g})$ .

## Problème 2 : diagramme de Pourbaix

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH de l'uranium, en considérant les entités  $\text{U}(\text{sd})$ ,  $\text{U}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{U}^{4+}(\text{aq})$ ,  $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{UO}_2(\text{sd})$  et  $\text{UO}_3(\text{sd})$ . Ce diagramme a été tracé à 298K et pour une concentration totale en uranium dissous égale à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation  $\text{H}^+$  de préférence à la notation  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



Q12) Déterminer les degrés (nombres) d'oxydation de l'uranium dans  $\text{UO}_3$  et  $\text{UO}_2$ .

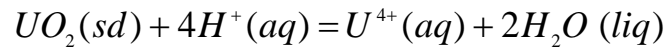
Q13) Identifier l'espèce la plus oxydante parmi :  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}$ .

Q14) Trouver l'espèce la plus réductrice parmi :  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}$ .

Q15) Identifier l'entité qui subit une dismutation selon le diagramme.

**Q16)** Écrire les demi-équations puis l'équation-bilan correspondante à cette réaction de dismutation.

**Q17)** Exprimer la constante d'équilibre  $K_T^\ominus$  pour la réaction suivante :



**Q18)** Déterminer la valeur de cette constante d'équilibre à 298 K.

**Q19)** Déterminer l'équation de la ligne frontière entre  $UO_3(sd)$  et  $UO_2(sd)$ .

Année : 2023-2024

**Q20)** Établir l'expression donnant le potentiel redox standard du couple  $\text{UO}_2(\text{sd})/\text{U}(\text{sd})$  en fonction de  $K_{298\text{K}}^\ominus$  de la question **Q17)** et des potentiels standard des couples redox  $\text{U}^{4+}(\text{aq})/\text{U}^{3+}(\text{aq})$  et  $\text{U}^{3+}(\text{aq})/\text{U}(\text{sd})$ .

**Q21)** Calculer sa valeur.

△ Une lame d'uranium est plongée dans une solution aqueuse désaérée à  $\text{pH} = 2$ .

**Q22)** Écrire les équations-bilans des réactions prévues par la thermodynamique et identifier les produits finaux obtenus.

**Q23)** Nommer les phénomènes observés.

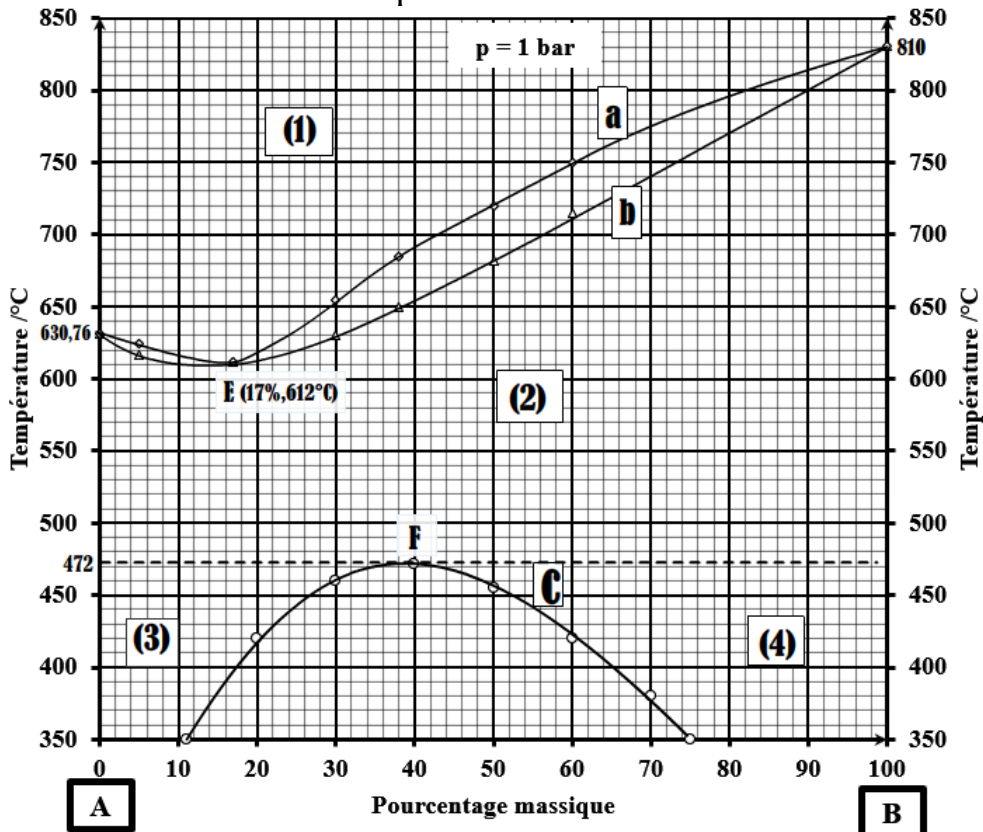
△ Une lame d'uranium est plongée dans une solution aqueuse aérée à pH = 5,5.

**Q24)** Écrire les équations-bilans des réactions prévues par la thermodynamique et identifier les produits finaux obtenus.

**Q25)** Nommer les phénomènes observés.

**Problème 3 : diagramme binaire solide-liquide**

On envisage d'étudier le diagramme binaire isobare d'équilibre solide-liquide du système antimoine « Sb » arsenic « As » sous la pression de 1 bar.



Année : 2023-2024

**Q26)** Identifier les corps purs A et B. Justifier la réponse.

**Q27)** Indiquer à quoi correspond chacun des domaines numérotés de (1) à (4)

- (1) :
- (2) :
- (3) :
- (4) :

△ Qu'appelle-t-on :

**Q28) solidus ?**

**Q29) liquidus ?**

**Q30)** À quoi correspondent-ils sur le diagramme ?

**Solidus :**

**Liquidus :**

△ Écrire la (ou les) relation(s) que doivent vérifier les potentiels chimiques de l'arsenic et de l'antimoine :

**Q31)** Sur chacune des courbes **(a)** et **(b)**.

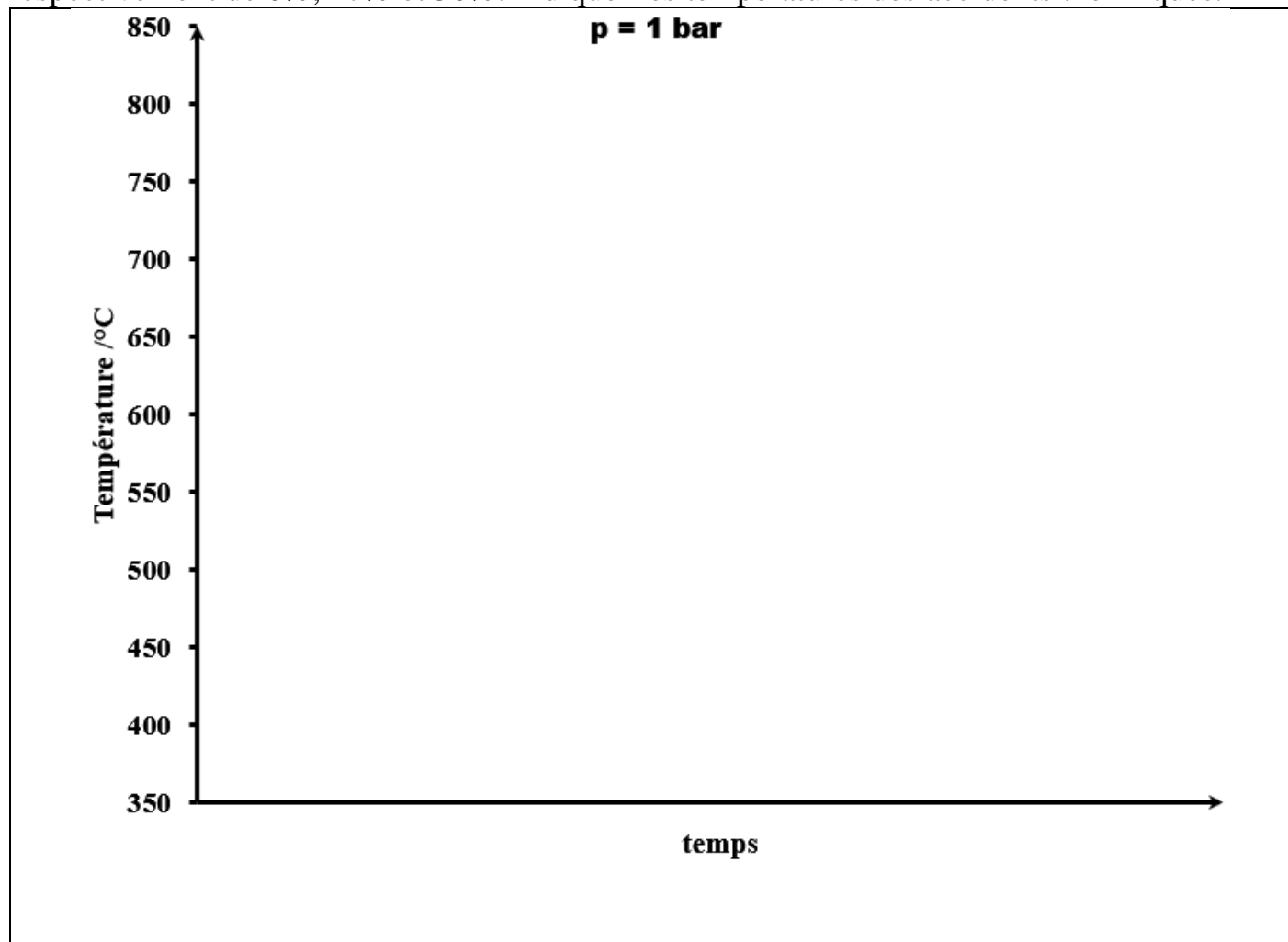
**Q32)** Sur la courbe **(c)**.

Année : 2023-2024

**Q33)** Préciser le nom et donner trois propriétés physiques remarquables du mélange correspondant au point **E** sur le diagramme.

**Q34)** À partir de quelle température Sb et As sont-ils miscibles en toute proportion ?

**Q35-Q37)** Représenter les allures des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement de la température 850°C jusqu'à 350°C, pour les pourcentages massiques en arsenic respectivement de 0%, 17% et 50%. Indiquer les températures des accidents thermiques.



**Q38-Q39)** Un mélange liquide contenant 0,70 g de Sb et 0,30 g de As est porté à 420°C. Déterminer les masses d'arsenic et d'antimoine dans chacune des phases.



*Année : 2023-2024*

**FIN DE L'ÉPREUVE**

Page vide

*Année : 2023-2024*