

CONSIGNES

Format et rédaction :

- *Cette épreuve est composée de 15 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 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.**

Concours Mathématiques et physique

Cette épreuve aborde quatre problèmes couvrant divers domaines de la chimie. Le premier problème explore la cristallographie d'un hydrure métallique, le deuxième se penche sur les interactions moléculaires et la volatilité des liquides, le troisième traite des mélanges binaires et de leurs natures, tandis que le quatrième aborde le phénomène de corrosion de l'uranium à travers l'analyse de son diagramme potentiel-pH.

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.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^\ominus : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^\ominus : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase ϕ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 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 (g.mol^{-1}) : $U = 238$; $H = 1$.
- Électronégativité (échelle de Pauling) : $O = 3,44$; $H = 2,20$; $Cl = 3,16$; $C = 2,55$.

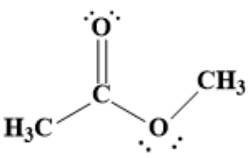
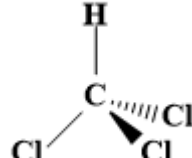
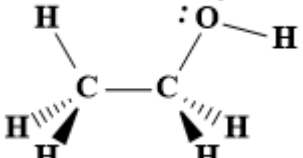
À 298 K,

- 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

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

Propriétés physiques de quelques molécules :

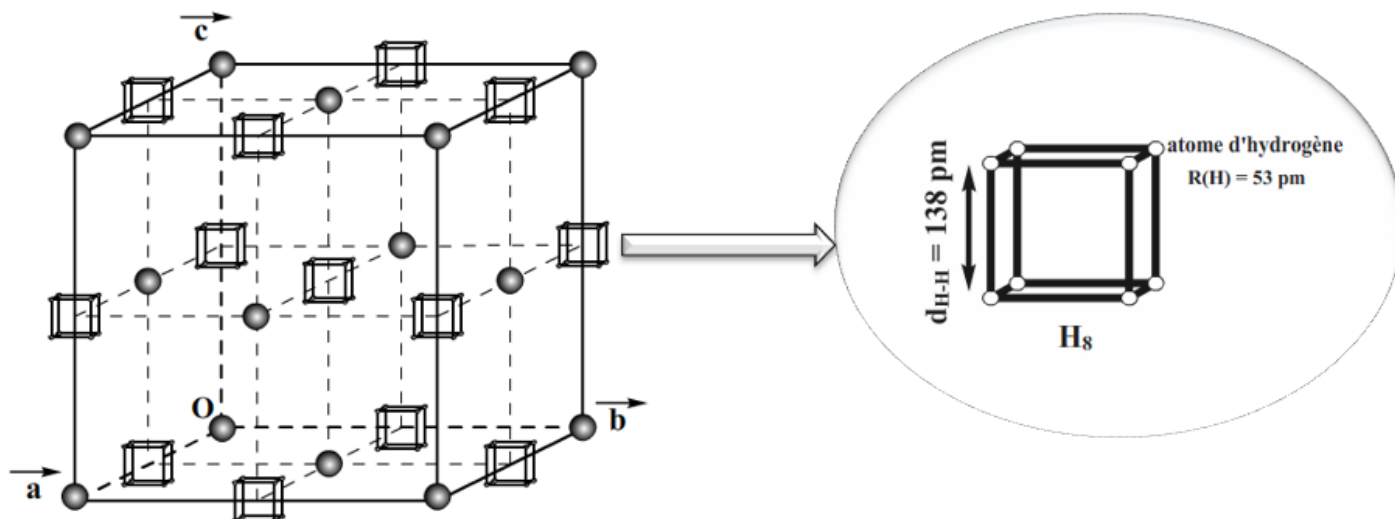
Molécule	Éthanoate de méthyle $C_3H_6O_2$	Trichlorométhane (chloroforme) $CHCl_3$	Éthanol C_2H_5OH
Géométrie de la molécule			
M (g.mol^{-1})	74,078	119,378	46,070
Moment dipolaire (D)	1,72	1,04	1,66

Problème 1 : cristallographie

L'uranium « U » réagit avec l'hydrogène sous une forte pression pour former un hydrure métallique cristallin adoptant une structure de maille cubique.

Ci-dessous, une représentation en perspective de la maille et de son contenu.

Légende



Année : 2023-2024

Q1) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille cristalline.

Q2) Déduire le nombre d'unités (de groupements) formulaires présentes dans cette maille.

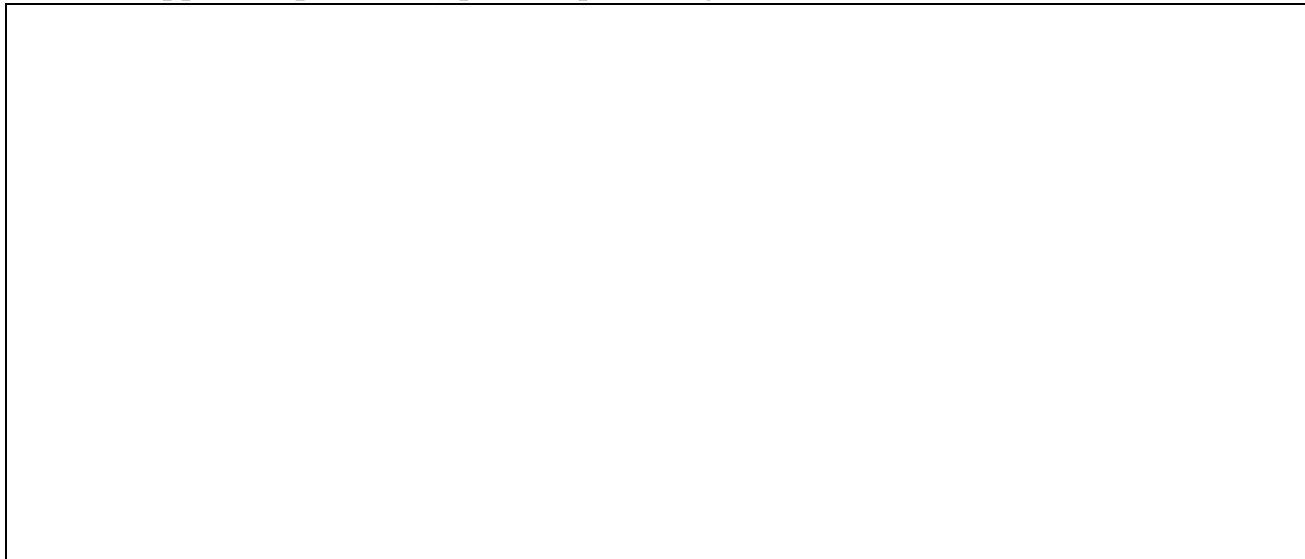
Q3) Déterminer la coordinence des atomes d'uranium par rapport aux atomes d'hydrogène.

△ **Projection de la maille sur un plan réticulaire :**

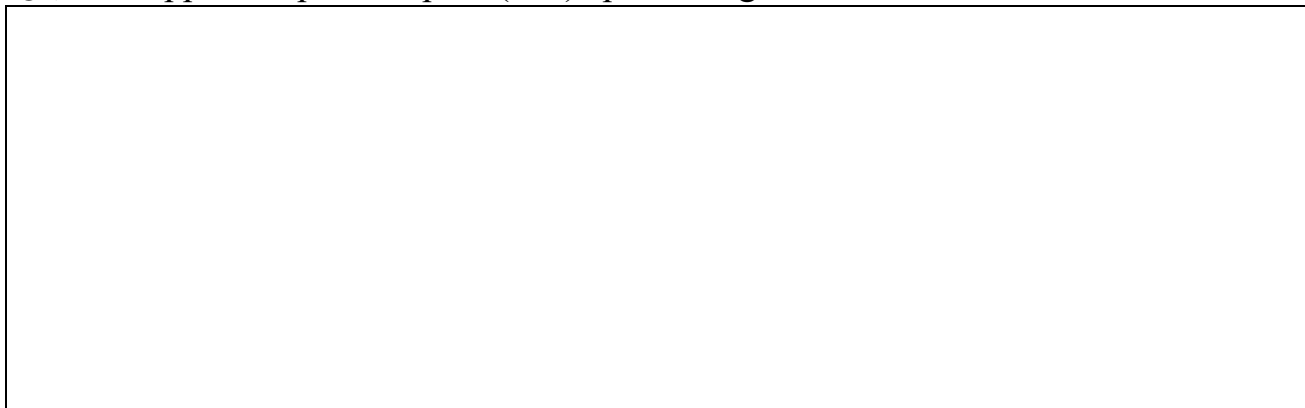
Le paramètre « a » de la maille vaut 516 pm et la distance entre deux atomes d'hydrogène les plus proche dans les cubes H_8 est de 138 pm.

Déterminer les cotes des atomes d'hydrogène les plus proches du plan de projection et appartenant à la maille :

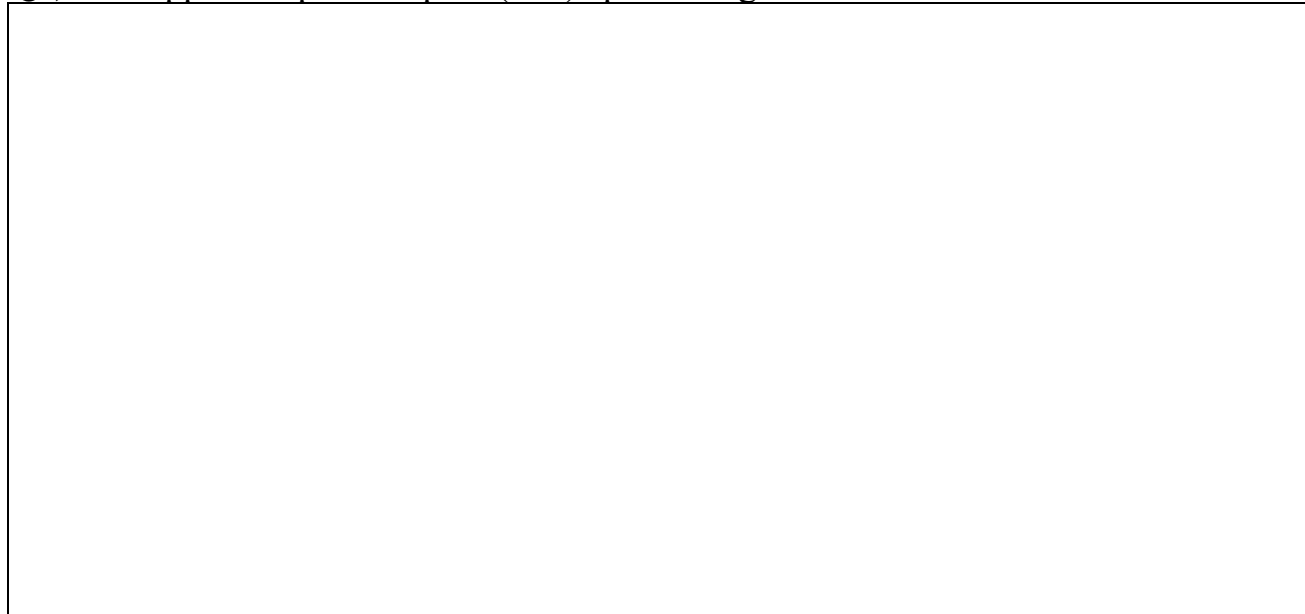
Q4) Par rapport au plan (001) passant par l'origine.



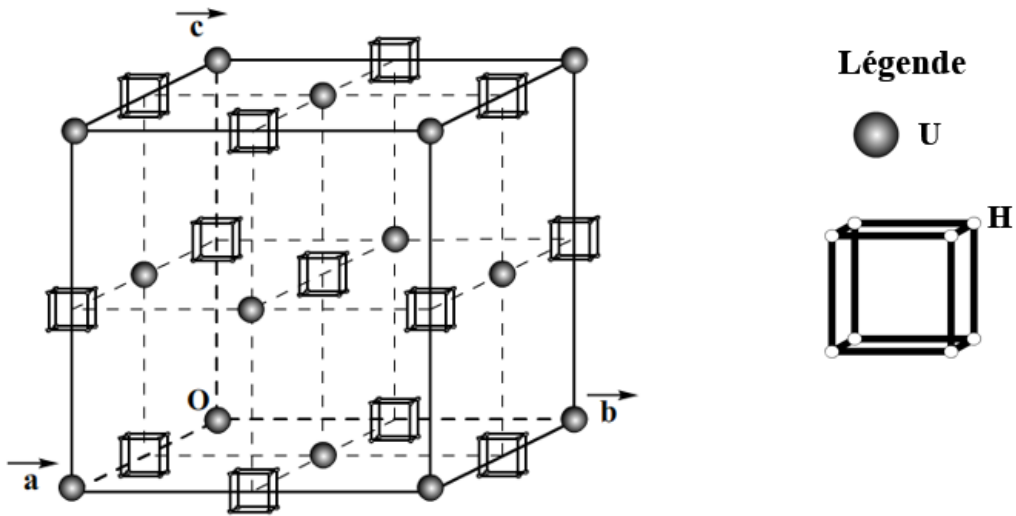
Q5) Par rapport au premier plan (002) après l'origine.



Q6) Par rapport au premier plan (001) après l'origine.



Q7) Sur la figure ci-dessous, dessiner le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (020).



Justification :

Q8) Représenter les traces des atomes dans ce plan.

Q9) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du cristal.

△ On suppose que tous les atomes d'uranium et les cubes isolés H_8 sont remplacés respectivement par des anions X^- et des cations M^+ .

Q10) Parmi les structures cristallines étudiées au cours de l'année, identifier la structure type dans laquelle cristallise le cristal ionique formé. Justifier la réponse.

Q11) Préciser le mode du réseau cristallin.

Q12) Donner la coordinence cationique pour cette structure.

Q13) Établir la condition de stabilité pour ce type de cristaux ioniques.

Problème 2 : corps purs

Q14) Identifier la liaison la plus polaire dans la molécule d'éthanol (C_2H_5OH). Justifier la réponse.

Q15) Représenter schématiquement deux molécules d'éthanol voisines qui pourraient interagir entre elles dans le liquide pur, en mettant en évidence les forces intermoléculaires les plus fortes impliquées dans ces interactions.

Année : 2023-2024

Q16) Considérons les trois corps purs liquides : trichlorométhane, éthanoate de méthyle et éthanol. Compléter le tableau suivant en indiquant les forces intermoléculaires prédominantes pour chaque substance :

	Éthanoate de méthyle	Trichlorométhane	Éthanol
Type de forces(s) intermoléculaire(s)			

Q17) Définir la pression de vapeur saturante.

Q18) Établir la relation exprimant la pression de vapeur saturante p^σ d'un constituant A pur en fonction de la température T et des potentiels chimiques standard en phase liquide et vapeur.

Q19) Parmi les corps purs liquides (trichlorométhane, éthanoate de méthyle et éthanol), lequel aura la plus faible pression de vapeur saturante à 20°C ? Justifier le raisonnement en tenant compte des caractéristiques moléculaires et des forces intermoléculaires en jeu.

Année : 2023-2024

Q20) Parmi les corps purs liquides (trichlorométhane, éthanoate de méthyle et éthanol), lequel est le moins volatil ? Justifier la réponse.

Q21) Établir l'équation de Clapeyron nécessaire à la caractérisation de l'équilibre liquide-vapeur de l'éthanol pur.

Problème 3 : mélanges binaires

Dans trois expériences comparatives, un étudiant a mélangé des volumes identiques :

- du trichlorométhane (A) et d'éthanoate de méthyle (B) : (**mélange 1**) ;
- du propan-1-ol (C) et du propan-2-ol (D) : (**mélange 2**) ;
- de l'éthanol (E) et du cyclohexane (F) : (**mélange 3**).

Pour le premier mélange, il a constaté une **augmentation** de température de 9°C .

Pour le deuxième mélange, la température n'a pas changé.

Pour le troisième mélange, il a observé une **diminution** de température de $3,5^{\circ}\text{C}$.

Q22) De point de vue énergétique, indiquer pour chacun de ces mélanges s'il est exothermique, endothermique ou athermique. Justifier à chaque fois la réponse.

Q23) En quoi le signe de l'enthalpie de mélange $\Delta_{mel}H$ renseigne-t-il sur les interactions intermoléculaires présentes dans les mélanges et dans les liquides purs ?

- Si $\Delta_{mel}H$ est positive :

- Si $\Delta_{mel}H$ est nulle :

- Si $\Delta_{mel}H$ est négative :

Q24) Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant "i" dans un mélange de liquide idéal.

Q25) Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant "i" dans un mélange de gaz parfaits.

Q26) Établir, à partir de la question précédente, la loi suivie par les constituants "i" d'un mélange de liquide idéal en équilibre avec le mélange des mêmes constituants en phase gazeuse supposée parfaite.

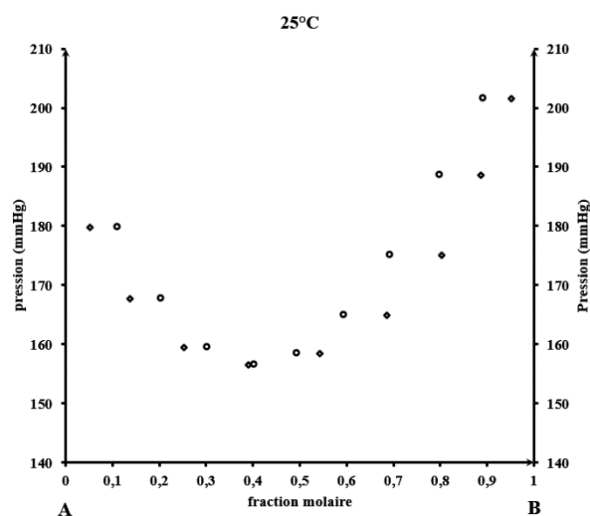
Q27) Comment nomme-t-on cette loi ?

Q28) Parmi les trois mélanges étudiés, lequel se rapproche le plus du comportement idéal ? Expliquer la réponse en termes d'interactions intermoléculaires.

Q29) Expliquer le changement de température observé lors du (**mélange 1**), entre le trichlorométhane (A) et l'éthanoate de méthyle (B), en mettant en avant les interactions intermoléculaires en jeu.

Année : 2023-2024

Q30) En se basant sur la réponse de la question précédente, expliquer l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme du système A-B, telle qu'elle est déterminée expérimentalement.



Q31) Quelle grandeur physique exprime l'écart à l'idéalité dans les mélanges en phase liquide ?

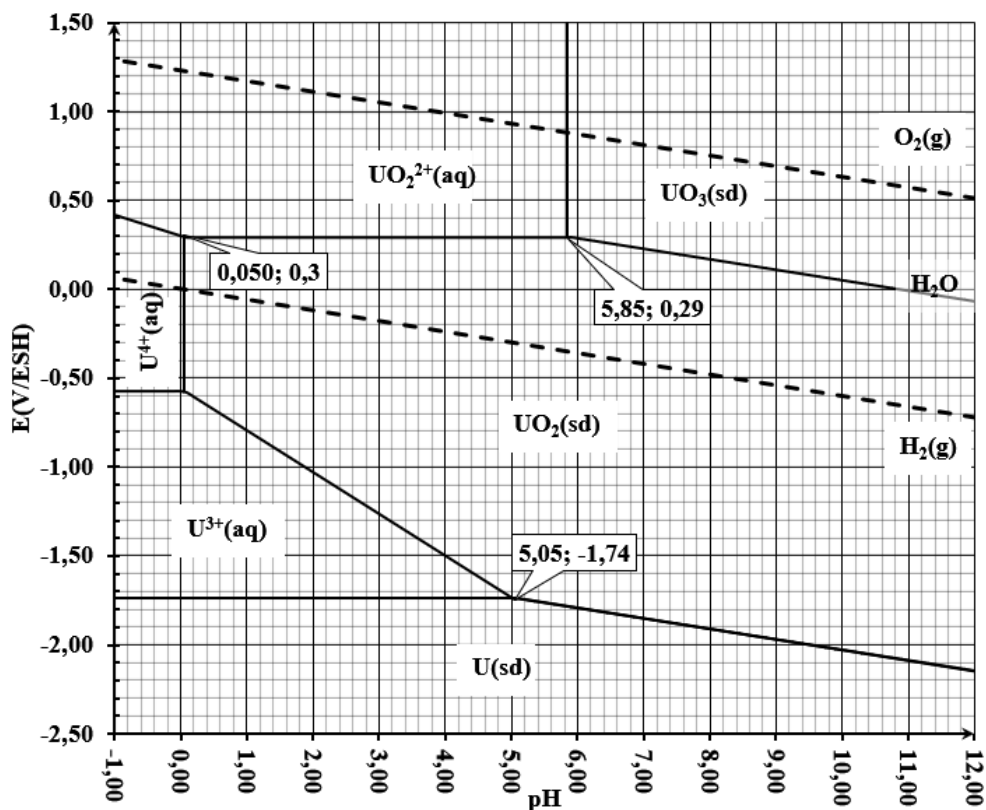
Q32) Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant "i" dans un mélange de liquide non idéal.

Q33) Établir, à partir de la question précédente, la loi suivie par les constituants "i" d'un mélange de liquide non idéal en équilibre avec le mélange des mêmes constituants en phase gazeuse supposée parfaite.

Problème 4 : diagramme de Pourbaix

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH de l'uranium, en considérant les entités : $U(sd)$, $U^{3+}(aq)$, $U^{4+}(aq)$, $UO_2^{2+}(aq)$, $UO_2(sd)$ et $UO_3(sd)$. Ce diagramme a été tracé à 298K et pour une concentration en uranium dissous égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation H^+ de préférence à la notation H_3O^+ .



Année : 2023-2024

Q34) Déterminer les degrés (nombres) d'oxydation de l'uranium dans les oxydes : UO_3 et UO_2 .

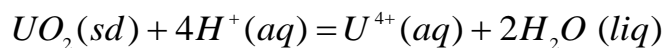
Q35) Identifier l'espèce la plus oxydante parmi : UO_3 , UO_2 et U .

Q36) Trouver l'espèce la plus réductrice parmi : UO_3 , UO_2 et U .

Q37) Identifier l'entité qui subit une dismutation selon le diagramme.

Q38) Écrire les demi-équations puis l'équation-bilan correspondante à cette réaction de dismutation.

Q39) Exprimer la constante d'équilibre K_T^\ominus (loi d'action de masse) pour la réaction suivante :



Année : 2023-2024

Q40) Déterminer la valeur de cette constante d'équilibre à $T = 298\text{ K}$.

Q41) Établir l'équation de la ligne frontière entre $\text{UO}_3(\text{sd})$ et $\text{UO}_2(\text{sd})$ à partir de l'expression de l'enthalpie libre de la réaction-bilan associée à cette frontière.

Année : 2023-2024

Q42) Établir l'expression donnant le potentiel redox standard du couple $\text{UO}_2(\text{sd})/\text{U}(\text{sd})$ en fonction de la constante d'équilibre de la question **Q39)** et des potentiels standard des couples redox $\text{U}^{4+}(\text{aq})/\text{U}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{U}^{3+}(\text{aq})/\text{U}(\text{sd})$.

Q43) Calculer sa valeur.

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

Q44) Écrire les équations-bilans des réactions prévues par la thermodynamique et identifier les produits finaux obtenus.

Q45) Nommer les phénomènes observés.

Année : 2023-2024

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

Année : 2023-2024