

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 Physique et Chimie

Chimie inorganique

Cette épreuve aborde quatre problèmes couvrant différents domaines de la chimie. Le premier problème traite des corps purs, de leurs structures, ainsi que des mélanges en phases liquides et des interactions intermoléculaires. Le deuxième se penche sur les équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires et l'influence des interactions intermoléculaires sur les propriétés de ces mélanges. Le troisième problème concerne la cristallographie d'un hydrure métallique, tandis que le quatrième aborde la 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.

Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

Notations :

- L'exposant \ominus signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- 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 .

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}) : $U = 238$; $H = 1$.
- Numéros atomiques (Z) : $C = 6$; $H = 1$; $O = 8$.
- Électronégativités (échelle de Pauling) :
 $O = 3,44$; $H = 2,20$; $Cl = 3,16$; $N = 3,04$; $C = 2,55$.

À 298 K,

- Potentiels redox standard à $\text{pH} = 0$:

Couple Ox/Red	$UO_2^{2+}(\text{aq})/U^{4+}(\text{aq})$	$U^{3+}(\text{aq})/U(\text{sd})$	$UO_2(\text{sd})/U^{3+}(\text{aq})$
$E^\ominus (\text{Ox} / \text{Red}) \quad V / \text{ESH}$	0,300	-1,660	-0,790

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

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

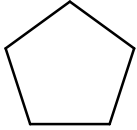
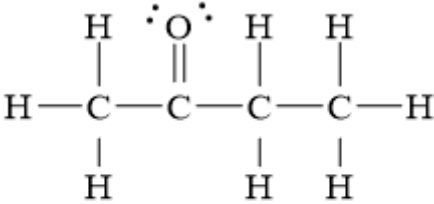
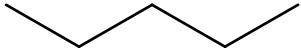
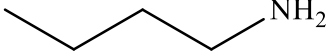
Entité	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$UOH^{3+}(\text{aq})$	-830,120	-199,946
$H_2O(\text{liq})$	-285,800	70,000
$H^+(\text{aq})$	0	0
$U^{4+}(\text{aq})$	-591,200	-416,895

Conversion :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.$$

Problème 1 : les corps purs liquides

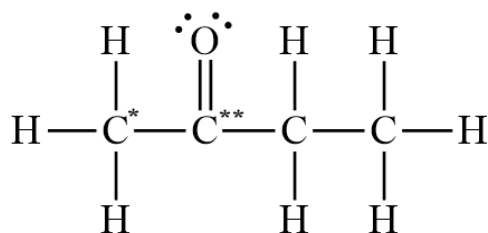
Nous souhaitons étudier quatre liquides différents, en examinant leurs formules et leurs masses molaires moléculaires, répertoriés dans le tableau ci-dessous.

 <p>cyclopentane Formule chimique: C_5H_{10} Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$): 70,13</p>	 <p>butan-2-one Formule chimique: C_4H_8O Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$): 72,11</p>
 <p>pentane Formule chimique: C_5H_{12} Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$): 72,15</p>	 <p>butan-1-amine Formule chimique: $C_4H_{11}N$ Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$): 73,14</p>

Q1) Dans lequel des liquides la liaison hydrogène serait-elle susceptible de se former ? Justifier la réponse.

Q2) Représenter schématiquement deux molécules voisines de ce liquide pur, en mettant en évidence une des liaisons hydrogène entre elles.

△ La structure de Lewis du butan-2-one « C_4H_8O » est présentée ci-dessous :



Q3) Déterminer les degrés (nombres) d'oxydation des carbones notés "*" et "**" dans la molécule de butan-2-one. Justifier les réponses.

Q4) Prédire la géométrie locale de l'atome de carbone auquel est attaché un atome d'oxygène.

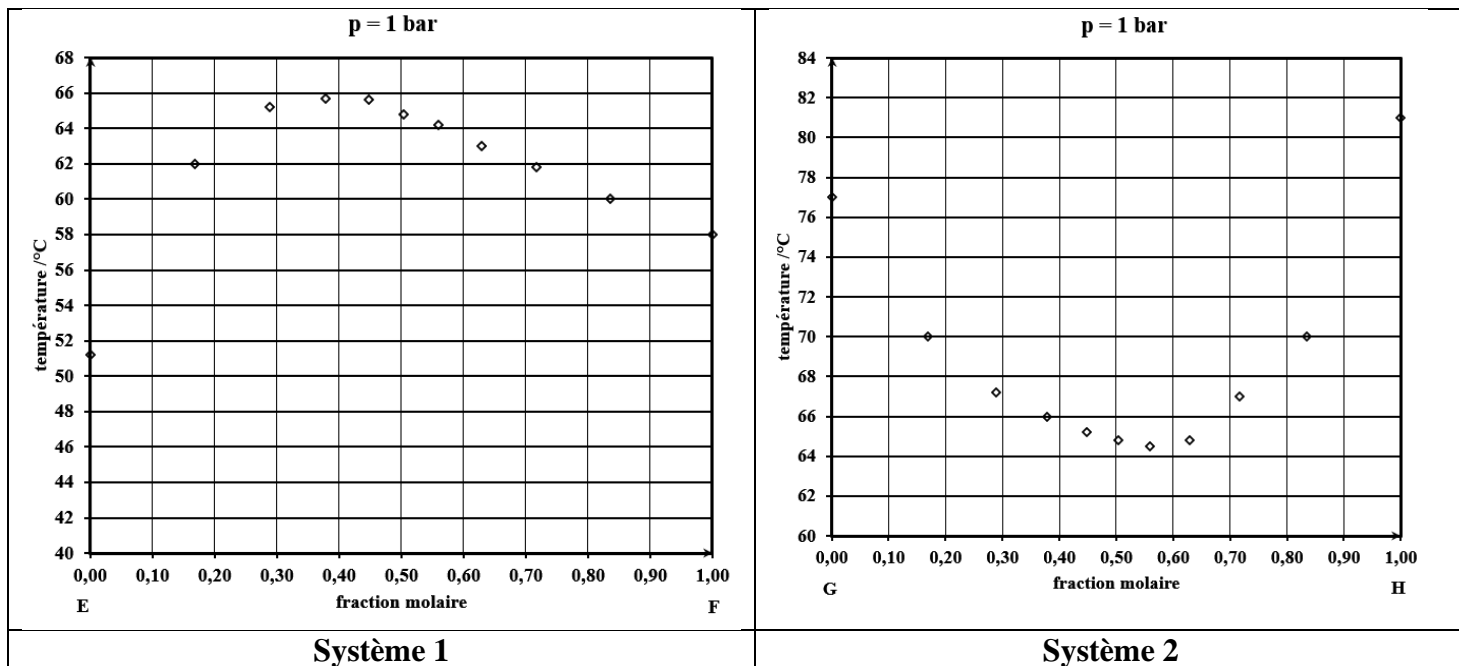
Q5) Identifier la liaison ayant le moment dipolaire le plus élevé. Justifier la réponse.

Q6) Définir la pression de vapeur saturante.

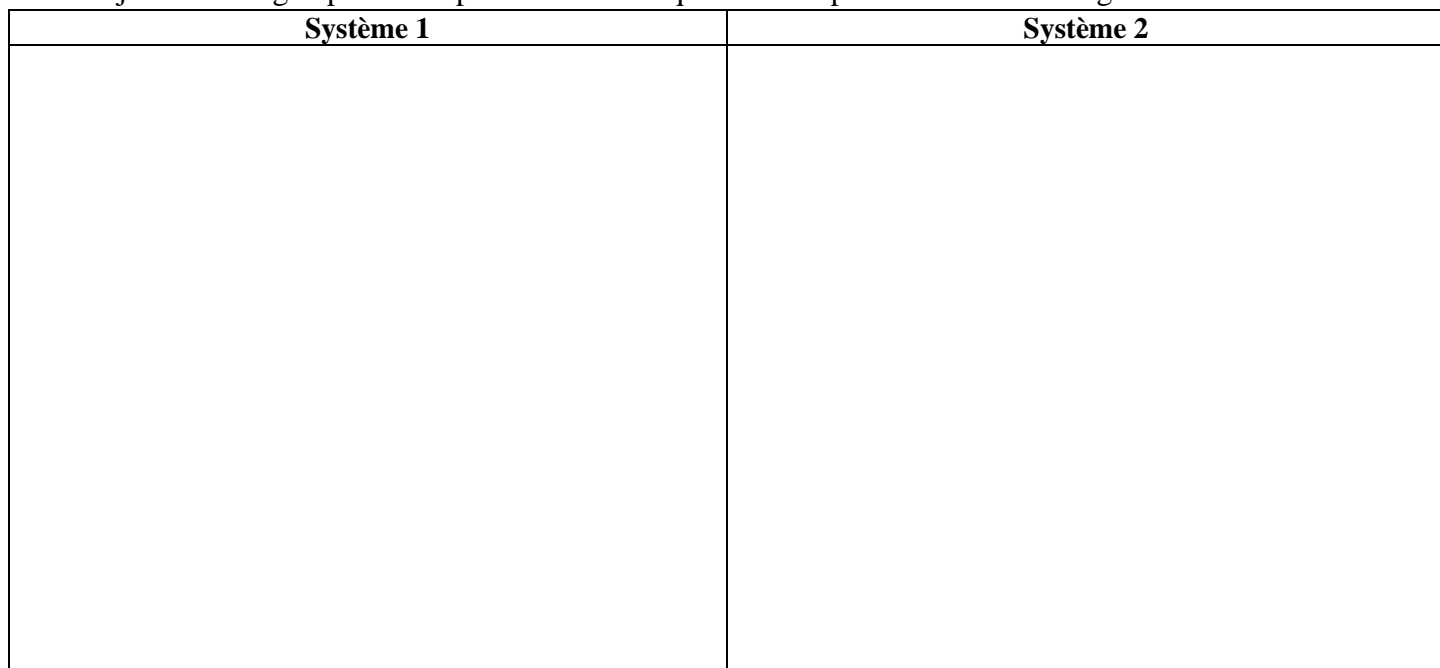
Q7) Parmi les corps purs liquides (cyclopentane, butan-2one et pentane), lequel aura la plus faible pression de vapeur saturante à 20°C ? Justifier le raisonnement en tenant compte des caractéristiques moléculaires et des forces intermoléculaires en jeu.

Problème 2 : diagramme d'équilibre liquide-vapeur

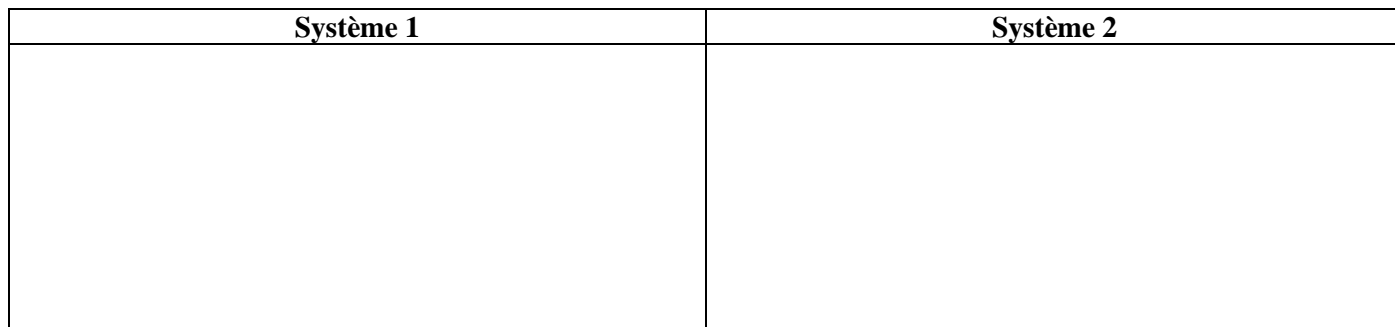
Considérons les courbes de bulle (de vaporisation) : $T = f(x_i)$, illustrées par les figures ci-dessous.



Q8) Dessiner les allures des courbes de bulle $p = f(x_i)$ à température constante, correspondant aux systèmes 1 et 2. Ajouter une ligne pointillée pour montrer ce que serait la pression si les mélanges étaient idéaux.



Q9) Quelles informations peut-on déduire des interactions entre les molécules des mélanges à partir de la forme de la courbe de bulle ?



Q10) Qu'est-ce que le signe de l'enthalpie molaire standard de mélange : $\Delta_{mel}H_m^\ominus$ révèle-t-il sur les interactions intermoléculaires dans les mélanges et dans les liquides purs ?

• Si $\Delta_{mel}H_m^\ominus$ est positive :

• Si $\Delta_{mel}H_m^\ominus$ est nulle :

• Si $\Delta_{mel}H_m^\ominus$ est négative :

Q11) Attribuer à chaque courbe obtenue le signe (positif, négatif ou nul) de l'enthalpie de mélange : $\Delta_{mel}H_m^\ominus$

système (1):

système (2):

Q12) Quelle est la grandeur physique qui traduit l'écart à l'idéalité dans les mélanges en phase liquide ?

△ Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant « i » dans un mélange :

Q13) liquide idéal.

Q14) Liquide non idéal.

Q15) De gaz parfaits.

△ Établir à partir de la question précédente, la loi suivie par les constituants « i » d'un mélange :

Q16) liquide **idéal** en équilibre avec le mélange des mêmes constituants en phase gazeuse supposée parfaite. Qu'appelle-t-on cette loi.

Q17) Liquide **non idéal** en équilibre avec le mélange des mêmes constituants en phase gazeuse supposée parfaite.

△ Considérons un mélange équimolaire de deux liquides, A et B, obéissant à la loi de Raoult.

Les pressions de vapeurs saturantes de A et de B purs à une température fixée T sont : $p_A^\sigma = 3 \times 10^3 \text{ Pa}$ et $p_B^\sigma = 10^4 \text{ Pa}$. Donner les expressions puis calculer :

Q18) les pressions partielles de A et B (p_A et p_B) à cette composition.

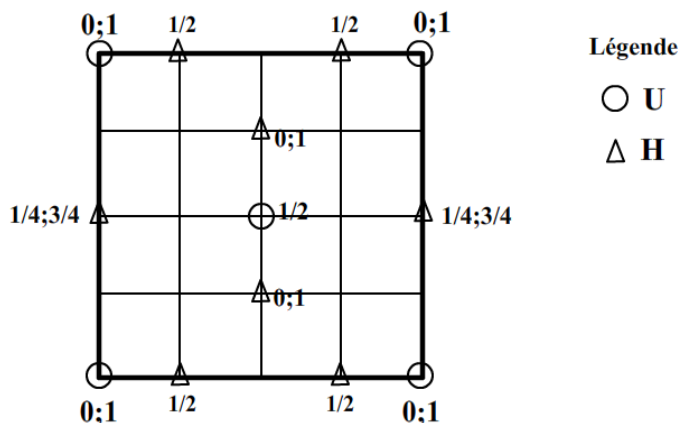
Q19) Les fractions molaires y_A de A et y_B de B dans la vapeur.

Q20) La fraction molaire de B est-elle plus grande dans le liquide ou dans la vapeur ? Qu'est-ce que cela signifie ?

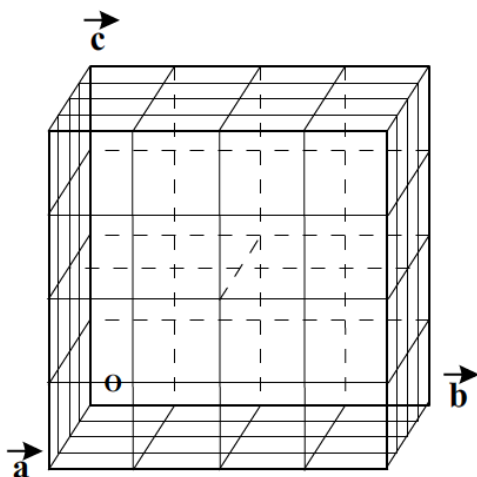
Problème 3 : cristallographie

L'uranium U réagit avec l'hydrogène pour donner un hydrure métallique cristallisant dans une maille cubique de paramètre $a = 416 \text{ pm}$.

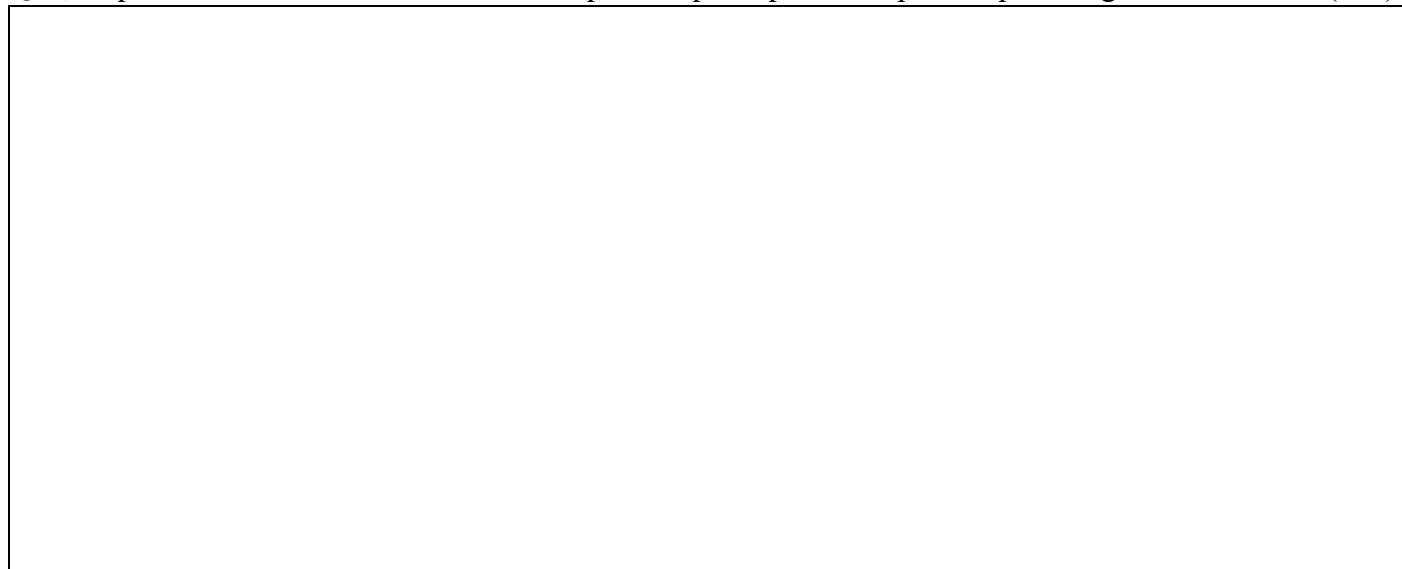
La figure suivante, représente la projection de la maille et de son contenu sur le plan (001) passant par l'origine.



Q21) Compléter la maille ci-dessous en y ajoutant son contenu.



Q22) Représenter les traces des atomes sur le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (200).

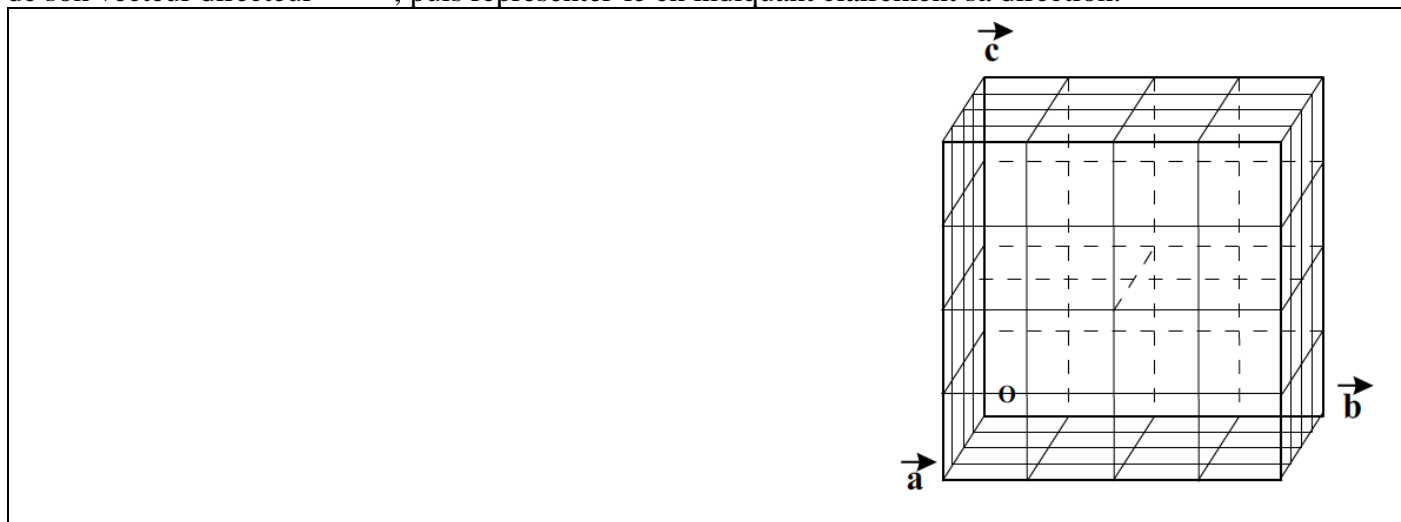


Année : 2023-2024

Q23) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille.

Q24) Déduire le nombre d'unités (groupements) formulaires.

Q25) En se limitant à la maille ci-dessous, dessiner la rangée $[1\bar{1}1]$, en commençant par écrire l'expression de son vecteur directeur « \vec{r} », puis représenter-le en indiquant clairement sa direction.



Q26) Donner l'expression de la distance entre deux atomes consécutifs appartenant à cette rangée en fonction de « a ».

△ Établir l'expression puis calculer la plus courte distance :

Q27) U-H notée d_{U-H} .

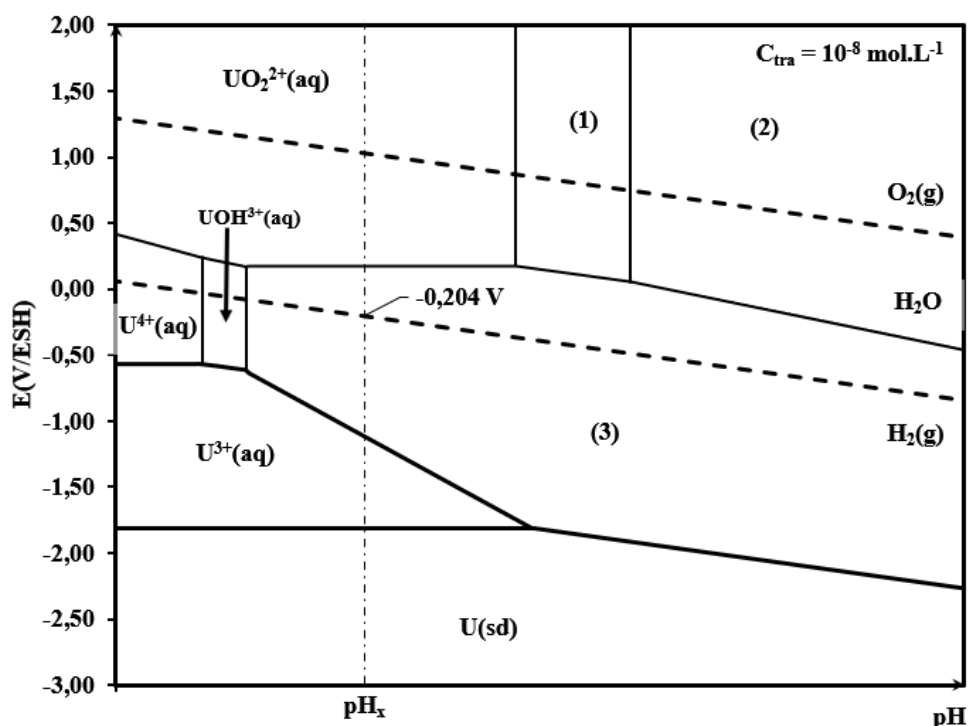
Q28) H-H notée d_{H-H} .

Q29) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du solide.

Problème 4 : électrochimie-équilibre chimique

Sur la figure ci-dessous, nous avons représenté le diagramme potentiel-pH de l'uranium. Ce diagramme a été établi à une température de 298 K, avec une concentration totale en uranium dissous de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, en prenant en compte les différentes entités chimiques suivantes : $U(sd)$, $U^{3+}(aq)$, $U^{4+}(aq)$, $UO_2^{2+}(aq)$, $UOH^{3+}(aq)$, $UO_2(OH)_2(aq)$, $UO_2(OH)_3^-(aq)$ et $UO_2(sd)$.

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



Soit la réaction d'équation bilan : $U^{4+}(aq) + H_2O(liq) = UOH^{3+}(aq) + H^+(aq)$ (1)

△ En utilisant les grandeurs thermodynamiques appropriées au début de l'énoncé, donner l'expression puis calculer à 298 K, la valeur de :

Q30) l'enthalpie molaire standard de cette réaction.

Q31) L'entropie molaire standard de cette réaction.

Q32) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre molaire standard de cette réaction.

Q33) Déduire la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction à 298K.

Q34) Exprimer la loi d'action de masse pour la réaction (1).

Q35) En se basant sur les résultats précédents, déterminer le pH de la frontière verticale séparant les entités $U^{4+}(aq)$ et $UOH^{3+}(aq)$ sur le diagramme E-pH de la page 10.

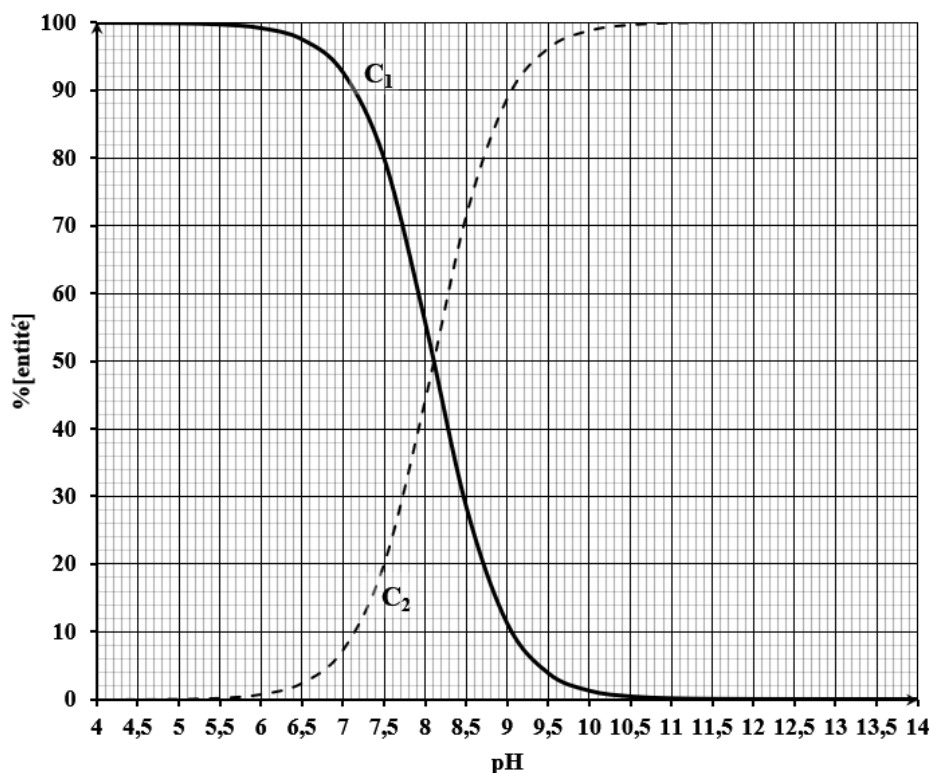
Q36) Déterminer l'équation de la ligne frontière relative au couple $UO_2^{2+}(aq)/U^{4+}(aq)$.

Q37) Déterminer à l'aide du diagramme, la valeur du potentiel standard redox du couple $UO_2^{2+}(aq)/UOH^{3+}(aq)$.

Q38) Attribuer les entités appropriées dans les domaines de stabilité numérotés de (1) à (3). Justifier la réponse.

Justification :

△ Le diagramme de distribution des espèces associé au couple (1)/(2) est donné ci-dessous :



Ce diagramme donne à 25°C, les proportions en concentration (en %[entité]) des deux entités (1) et (2) en fonction de pH de la solution.

$$\%[\text{entité}] = \frac{\text{concentration de l'entité}}{\text{concentration analytique totale}} \times 100$$

Q39) Identifier les entités associées à chacune des courbes notées (C₁) et (C₂) sur le diagramme. Justifier la réponse.

Q40) Écrire les équations nécessaires pour établir ce diagramme.

--	--

Q41) À l'aide du diagramme de distribution des espèces, déterminer la valeur du pK_a du couple (1)/(2). Justifier la réponse.

--

Q42) Déterminer la concentration molaire en (1) dans une solution de concentration $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ à un $\text{pH} = 7,5$.

--

Q43) Identifier l'entité qui subit une dismutation selon le diagramme E-pH.

--

Q44) Écrire les demi-équations puis l'équation-bilan correspondant à cette réaction de dismutation.

△ Une lame d'uranium est plongée dans une solution aqueuse acide désaérée à pH_x sur le diagramme.

Q45) Écrire les équations-bilans des réactions prévues par la thermodynamique et identifier les produits finaux obtenus.

Q46) Nommer les phénomènes observés.

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide