

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 vides 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 NUMÉROTÉES
1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

Concours Biologie et Géologie

Chimie inorganique

Recommandations, 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 mélanges liquides ou solides sont supposés idéaux.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.
- Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation H^+ de préférence à la notation H_3O^+ .

Notations :

- L'exposant \ominus signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- μ_i^φ : 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 :

- Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) : Pt = 195,05.
- Numéros atomiques (Z) : H = 1 ; O = 8.
- Électronégativités (échelle de Pauling) : Ru = 2,20 ; O = 3,44 ; H = 2,20.

À 298 K,

- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$.
- La constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Problème I : atomistique-liaison chimique**A. Étude structurale**

- Le Ruthénium est un élément chimique de symbole Ru, de configuration électronique dans son état fondamental : $[\text{}_{36}\text{Kr}] 5s^1 4d^7$.

Ru
101,07 g.mol ⁻¹

Q1) Déterminer le numéro atomique du ruthénium.

Q2) Déterminer la position (ligne, colonne) du ruthénium dans le tableau périodique des éléments chimiques. Justifier la réponse.

Q3) À quel bloc et à quelle famille appartient-il ? Justifier la réponse.

Q4) L'atome de ruthénium est-il para ou diamagnétique ? Représenter les cases quantiques relatives à la couche de valence.

Année 2024-2025

- En présence du dioxygène, le ruthénium se transforme en tétroxyde de ruthénium RuO_4 .

Q5) Analyser la nature de la liaison entre le ruthénium et l'oxygène en termes de caractère ionique et covalent.

Q6) Donner une structure de Lewis de la molécule RuO_4 .

Q7) Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Q8) Donner une représentation spatiale de cette molécule.

À l'état solide, RuO_4 est un cristal de couleur jaune, qui présente un faible point de fusion ; ne conduit pas le courant électrique (isolant), il est peu soluble dans les solvants polaires. Par contre il est très soluble dans les solvants apolaires tel que : le tétrachlorométhane « CCl_4 ».

Q9) À quelle catégorie de solide cristallin appartient RuO_4 ?

Q10) Identifier le(s) type(s) de forces qui assurent la cohésion du cristal RuO_4 . Justifier la réponse.

B. Mise en solution du tétroxyde de ruthénium dans l'eau

Q11) Décrire les étapes de la dissolution de 10 g de RuO_4 dans 500 mL d'eau. Expliquer ce qui se passe au niveau moléculaire.

Q12) Écrire l'équation chimique de la dissolution de $\text{RuO}_4(\text{sd})$.

Q13) Classer l'eau et le cyclohexane selon leur caractère polaire ou apolaire. Justifier la réponse avec leurs structures moléculaires.

Q14) Comparer qualitativement la solubilité de $\text{RuO}_4(\text{sd})$ dans l'eau et dans le cyclohexane. Expliquer les différences observées en fonction des interactions soluté-solvant.

Problème II : cristallographie

Le ruthénium forme avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, l'ensemble des « platinoïdes ».

Le platine (Pt) est un métal noble cristallisant dans le système cubique de paramètre $a = 392 \text{ pm}$; $\rho = 21,5 \text{ g.cm}^{-3}$ étant sa masse volumique.

Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Q15) Quel est le mode du réseau de bravais correspondant ?

Q16) Donner les coordonnées réduites des atomes de platine.

Q17) Dessiner les traces des atomes de la maille du Pt dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110) en précisant la tangence entre les atomes.

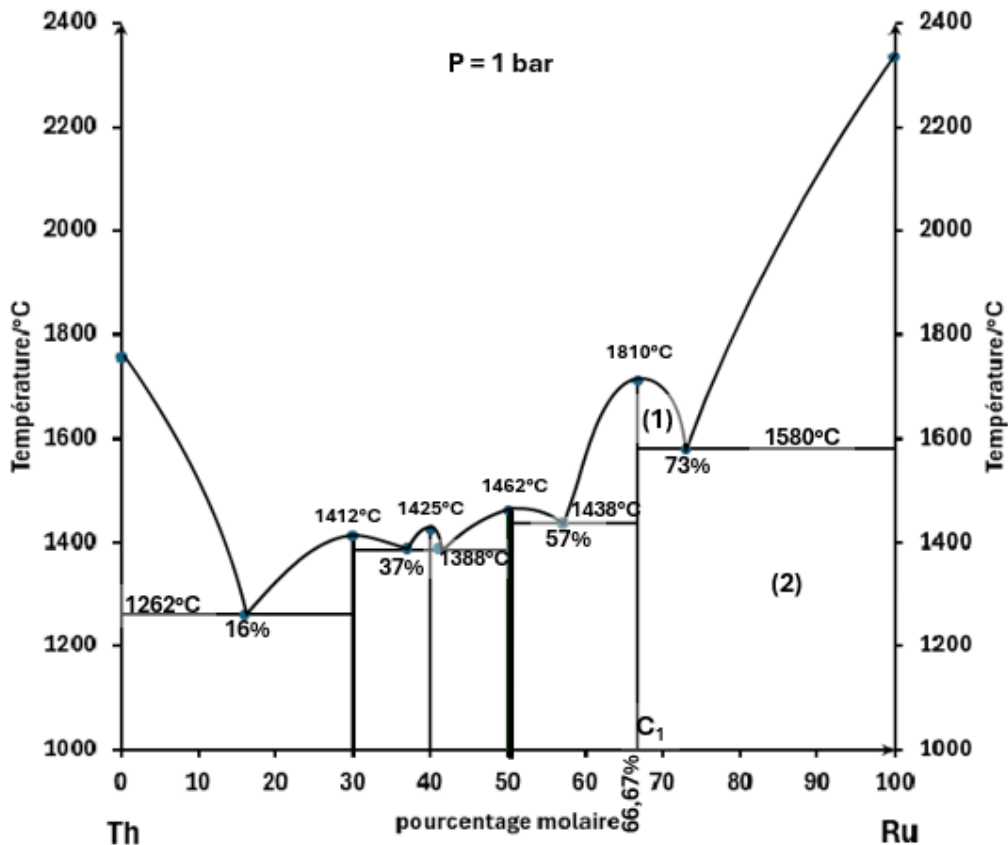
Q18) Représenter sur la même figure, une projection cotée des positions des sites octaédriques et tétraédriques sur le plan passant par l'origine de la famille (001).

Q19) Donner l'expression puis calculer le rayon atomique R_{Pt} du platine.

Q20) Établir en fonction du rayon de l'atome de « Pt » puis calculer la taille maximale R_{oct} (habitabilité) que doit présenter un atome susceptible d'occuper (sans déformation) les sites octaédriques du réseau.

Problème III : diagramme d'équilibre solide-liquide

- Le diagramme binaire solide-liquide, sous une pression $p = 1 \text{ bar}$, des mélanges Thorium (Th)- Ruthénium (Ru) est représenté sur la figure ci-dessous.



Année : 2024-2025

Q21) D'après l'allure du diagramme, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale :

À l'état liquide :

À l'état solide :

Q22) Déterminer la formule chimique du composé défini à 66,7% molaire en « Ru ».

Q23) Préciser la nature de sa fusion.

Q24) Indiquer la nature des phases en présence dans les domaines (1) et (2).

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Q25) Indiquer le nom donné au point de composition 73% et à la température 1580 $^{\circ}\text{C}$.

Q26) Indiquer deux propriétés remarquables du mélange correspondant.

Q27) Écrire l'équation de la transformation obtenue à 1580°C et donner le nom de cette transformation.

Q28) Considérons, à 1200°C et sous la pression 1bar, un mélange composé de 8 mol de « Ru » et 2 mol de « Th ». Indiquer dans quel domaine du diagramme se trouve le point représentatif du système.

Q29) Calculer la quantité de matière de chacune des phases présentes en ce point.

Année : 2024-2025

- L'équation de la branche liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide et le solide « Th » pur est décrite par la relation :

$$\ln(x_{Th}) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left(\frac{1}{T_{fus}^\ominus(Th)} - \frac{1}{T} \right)$$

Où x_{Th} désigne la fraction molaire de « Th » dans le mélange liquide et $\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)$ l'enthalpie standard molaire de fusion de « Th » à son point de fusion.

- Q30)** Montrer que pour des solutions très diluées de « Ru » dans « Th », considérée comme le solvant, x_{Ru} s'écrit, à l'aide d'une approximation, sous la forme :

$$x_{Ru} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th) \times \Delta T}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2}$$

Avec $\Delta T = T_{fus}^\ominus(Th) - T$ où T est la température d'apparition des cristaux de « Th » pur lors du refroidissement du mélange Ru-Th de fraction molaire x_{Ru} en « Ru ».

Année : 2024-2025

Soient m_i la masse du constituant « i » dans le mélange et M_i sa masse molaire.

- Q31)** Quelle est la relation entre ΔT , m_{Ru} , m_{Th} , M_{Ru} et M_{Th} ?

- Q32)** Que devient cette relation quand il s'agit d'une solution diluée de « Ru » dans « Th » ?

Q33) La grandeur $K_{cr} = \frac{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2}{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)} \times M_{Th}$ est appelée constante cryoscopique de « Th ». On démontre que ΔT peut s'écrire sous la forme $\Delta T = K_{cr} \times \Lambda$. Déterminer l'expression de Λ et préciser sa signification.



Problème IV : diagramme de Pourbaix

On considère le diagramme potentiel-pH du ruthénium Ru à 298K. Ce diagramme fait intervenir :

- Les espèces solides suivantes : $Ru(sd)$, $RuO_4(sd)$, $RuO_2 \cdot 2H_2O(sd)$ et $Ru(OH)_3(sd)$.
- Les entités en phases aqueuses suivantes : $HRuO_5^-(aq)$, $RuO_4^-(aq)$ et $RuO_4^{2-}(aq)$.

Année : 2024-2025

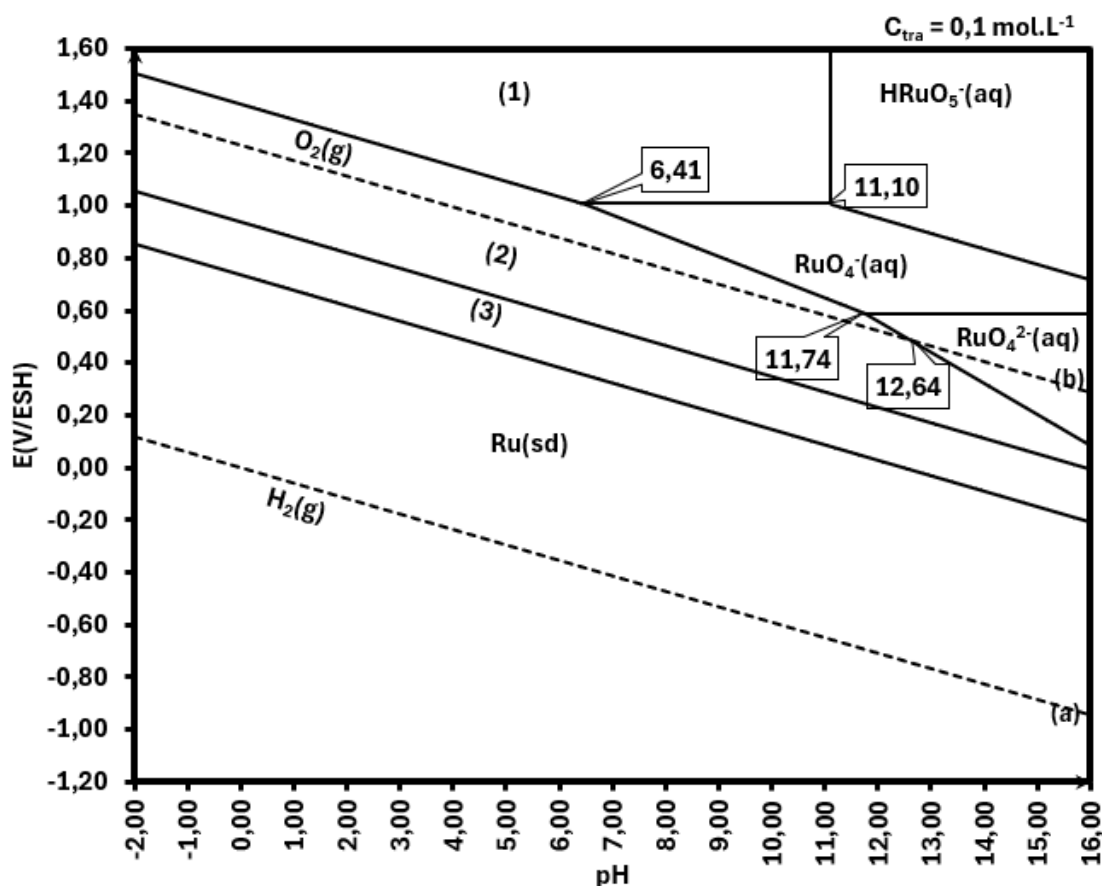


Fig. superposition des diagrammes de Pourbaix du ruthénium et de l'eau

Q34) Donner le degré d'oxydation de Ru dans chacune des entités suivantes :

Entités	$RuO_4(sd)$	$RuO_2 \cdot 2H_2O(sd)$	$Ru(OH)_3(sd)$
n.o(Ru)			

Q35) Classer ces entités par nombre d'oxydation croissant.

Q36) Classer horizontalement les entités ayant le même degré d'oxydation selon leurs propriétés. Justifier la réponse.

Q37) Attribuer les entités à chacun des domaines.

Domaine	Entité
(1)	
(2)	
(3)	

Q38) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée au couple (1)/ $\text{HRuO}_5^-(\text{aq})$.

Année : 2024-2025

Q39) En milieu basique, $\text{RuO}_4^{2-}(\text{aq})$ subit une dismutation. Écrire les demi-réactions redox et l'équation bilan de dismutation.

Q40) Que se passe-t-il si on plonge une lame de Ru(sd) dans une solution aqueuse aérée ? Justifier la réponse.

Q41) Discuter la stabilité de l'ion $\text{RuO}_4^-(\text{aq})$ en présence d'une solution aqueuse. Écrire les équations-bilans des réactions correspondantes selon les valeurs de pH.

Année : 2024-2025

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide