

CONSIGNES

Format et rédaction :

- Cette épreuve est composée de 12 pages.
- 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 NUMÉROTÉES

1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

Concours Mathématiques et physique

Recommandations, notations et données numériques

- 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 et symboles :

- **États physiques** : (sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux.
- L'exposant cd, signifie « condensé ».
- L'exposant \ominus signifie standard.
- x_i^φ : la fraction molaire de « i » dans la phase φ .
- μ_i^φ : 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 :

- Électronégativités (échelle de Pauling) : Ru = 2,20 ; O = 3,44 .

À 298 K,

- La constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$
- Potentiels redox standard à pH = 0 :
 $E^\ominus ((2)/(1)) = 0,4900 \text{ V} / \text{ESH}$
 $E^\ominus (RuO_4^-(aq) / RuO_4^{2-}(aq)) = 0,68 \text{ V} / \text{ESH}$
- Potentiel redox standard à pH = 14 :
 $E^\ominus (O_2(g) / HO^-(aq)) = 0,401 \text{ V} / \text{ESH}$

Le ruthénium (symbole Ru) est un métal précieux de couleur blanc argenté découvert en 1808. Son nom vient du latin « Ruthenia » qui signifie « Russie ». Grâce à ses propriétés uniques, il est utilisé dans divers domaines comme la catalyse ou l'électronique.

Le ruthénium de configuration électronique fondamentale $[_{36}\text{Kr}]5s^14d^7$ et de masse molaire atomique moyenne de $101,07 \text{ g.mol}^{-1}$, présente des propriétés chimiques et physiques uniques.

Problème 1 : atomistique-liaison chimique

- Le but de ce problème est d'analyser les caractéristiques du ruthénium en comparaison avec d'autres éléments chimiques, tout en explorant ses interactions avec d'autres substances.

A. Étude structurale

Q1) Identifier la position (ligne, colonne) du ruthénium dans le tableau périodique. Déduire cette position à partir de sa configuration électronique et justifier.

Q2) Associer le ruthénium à un bloc et une famille dans la classification périodique. Illustrer la réponse avec des arguments électroniques.

- Le rubidium « Rb » est un métal alcalin et le Xénon « Xe » est un gaz rare. Ces deux éléments appartiennent à la même période (ligne) que le ruthénium « Ru » dans la classification périodique des éléments chimiques.

Q3) Calculer les numéros atomiques de 'Rb' et de 'Xe'.

Q4) Déterminer si l'atome de ruthénium est paramagnétique ou diamagnétique. Représenter les cases quantiques associées à la couche de valence.

- 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.

- 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 ».

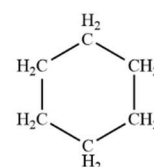
Q6) À quelle catégorie de solide cristallin appartient RuO_4 ?

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

Q7) 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.

Q8) Écrire l'équation chimique de la dissolution de $\text{RuO}_4(\text{sd})$.

Q9) Classer l'eau et le cyclohexane selon leur caractère polaire ou apolaire. Justifier la réponse avec leurs structures moléculaires.



cyclohexane
Formule chimique: C_6H_{12}

Q10) 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.

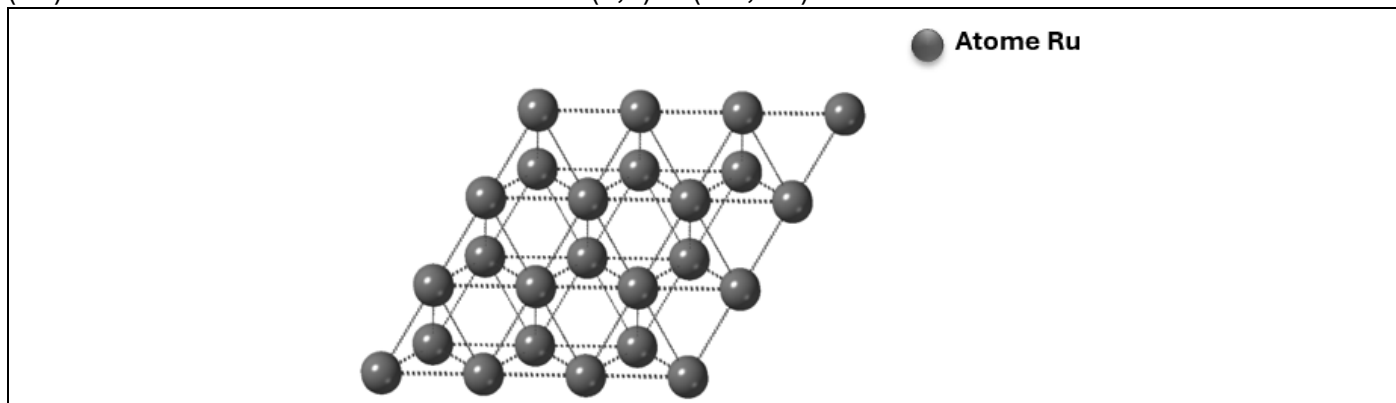
Problème 2 : cristallographie-diagramme liquide-solide

Le but de ce problème est d'analyser les structures cristallines et d'interpréter des données physico-chimiques afin d'étudier les propriétés thermodynamiques des alliages.

A. Étude de la structure cristalline du ruthénium

- Le ruthénium (Ru) à l'état solide cristallise dans un système hexagonal compact. La figure ci-dessous présente une vue de dessus selon l'axe c d'une partie du réseau hexagonal ainsi que son contenu. Pour décrire le réseau hexagonal, il est nécessaire de choisir une origine appropriée. Cette origine doit être cohérente avec la position des atomes dans le réseau.

Q11) Sur la figure, choisir une origine et dessiner les vecteurs de base (\vec{a}, \vec{b}) de la maille hexagonale. Ces vecteurs doivent être orientés de manière à permettre la localisation des atomes de ruthénium (Ru) aux coordonnées réduites suivantes : $(0,0)$ et $(2/3, 1/3)$.



Q12) La figure ci-dessus peut représenter une projection du réseau hexagonal sur le plan défini par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} . À partir de cette projection, identifier tous les atomes de ruthénium (Ru) qui se trouvent dans la maille hexagonale. Pour chaque atome de Ru identifié, préciser les côtes.

À répondre sur la figure.

Q13) Donner une représentation en perspective de la maille obtenue et de son contenu.

Sur la figure de la question précédente

Q14) Montrer la direction des plans compacts (par des flèches).

À répondre sur la figure.

Q15) Encercler le motif cristallographique. Justifier le choix de ce motif.

Q16) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du ruthénium solide, Sachant que le volume de la maille est de $26,95 \times 10^{-30} \text{ m}^3$.

B. Alliages Ru-Re

■ On s'intéresse maintenant aux alliages du ruthénium (Ru) avec le rhénium (Re).

Le rhénium « Re » cristallise dans un réseau hexagonal compact.

Les caractéristiques physico-chimiques des éléments Ru et Re sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Caractéristique	Ru	Re
Structure cristallographique	Hexagonale compacte	Hexagonale compacte
Rayon métallique	134 pm	137 pm
Point de fusion	2334°C	3186°C
Électronégativité (échelle de Pauling)	2,2	1,9
$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	24,0	32,2

Q17) Les alliages Ru-Re sont-ils d'insertion ou de substitution ? Justifier la réponse.

Q18) Dessiner une allure pour le diagramme liquide-solide du binaire Ru-Re sous la pression $p = 1 \text{ bar}$. Préciser les valeurs des points particuliers et les phases présentes dans les différentes parties du diagramme $\theta(^{\circ}\text{C}) = f(x_{\text{Re}})$.

■ Nous supposons pour la suite du problème que tous les mélanges sont idéaux.

Nous portons 10 mol de l'alliage de fraction molaire en Ru ($x_{\text{Ru}}^{\text{sd}} = 0,50$) à **2757°C**. Nous obtenons alors deux phases en équilibre : une phase liquide et une phase solide.

Nous souhaitons déterminer la fraction molaire de Ru de chacune des deux phases, puis déduire la quantité de matière de chacune d'elles à cette même température.

- Donner les expressions des potentiels chimiques d'un constituant « i » dans le mélange binaire, sachant que ces propriétés sont rapportées à l'état standard et qu'on néglige le terme en $V_{m,i}^{*,cd}$.

Q19) Dans la phase liquide.

Q20) Dans la phase solide.

Q21) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de « i » à l'équilibre ?

Q22) Montrer que le logarithme népérien du rapport $\frac{x_i^{\text{liq}}}{x_i^{\text{sd}}}$ des fractions molaires de « i » dans les phases liquide et solide s'écrit en fonction de l'enthalpie libre molaire standard de fusion de « i »

sous la forme :
$$\ln \left(\frac{x_i^{\text{liq}}}{x_i^{\text{sd}}} \right) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} G_m^{\ominus}(i)}{R \times T}$$

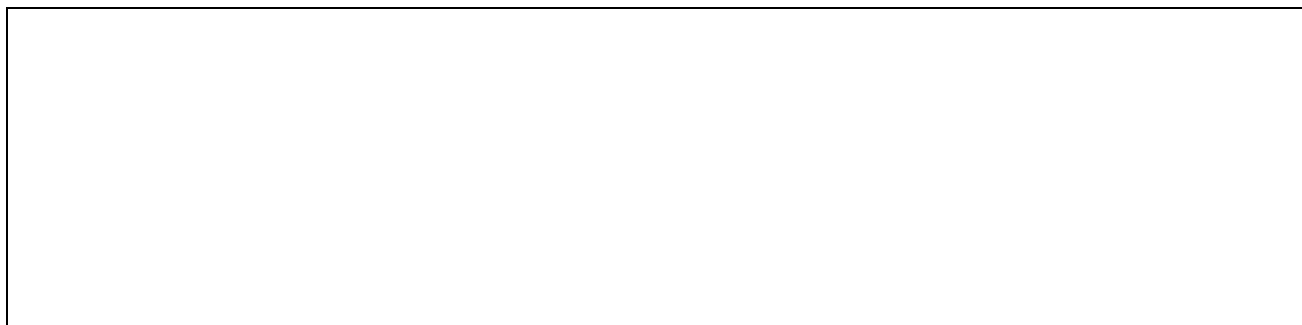
Q23) Donner l'expression de la loi de Van't Hoff appliquée à l'équilibre $i(sd) = i(liq)$.

Q24) Montrer que l'expression du logarithme népérien du rapport $\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}$ des fractions molaires de « i » dans les phases liquide et solide s'écrit en fonction de l'enthalpie molaire standard de fusion de « i » sous la forme :

$$\ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(i)}{R} \times \left(\frac{1}{T_{fus}^\ominus(i)} - \frac{1}{T}\right)$$

Q25) En se basant sur les questions précédentes, déterminer les valeurs de la fraction molaire de Ru pour chacune des deux phases. (**Donner les résultats à trois chiffres après la virgule**).

Q26) Déterminer alors, la quantité de matière de chacune des phases liquide et solide obtenues à 2757°C.



Problème 3 : diagrammes de Pourbaix

L'objectif de ce problème est d'explorer le comportement chimique du ruthénium en milieu chlorure à travers l'analyse de son diagramme potentiel-pH.

Partie I

On considère le diagramme potentiel-pH du ruthénium en milieu chlorure.

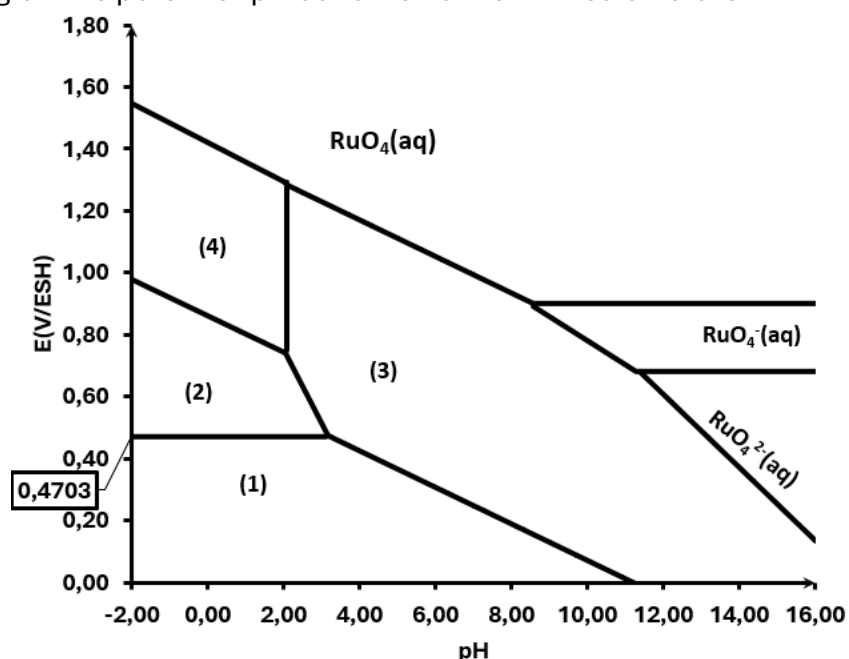


Fig.1 : Diagramme de Pourbaix du ruthénium $C_{\text{tra}} = x \text{ mol.L}^{-1}$.

Le diagramme potentiel-pH du ruthénium ci-dessus fait intervenir les entités suivantes :

Ru (sd), RuO_4 (aq), $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ (aq), $RuO_2(H_2O)_2$ (sd), RuO_4^- (aq), RuO_4^{2-} (aq) et $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ (aq).

Q27) Compléter le tableau ci-dessus en indiquant le degré d'oxydation de Ru dans chacune des entités.

Entité	État physique	Couleur	Degré d'oxydation de Ru
Ru	(sd)	Blanc argenté	0
RuO_4	(aq)	Jaune	
RuO_4^-	(aq)	Vert	
RuO_4^{2-}	(aq)	Orange	
$RuO_2(H_2O)_2$	(sd)	Bleu-noir	
$[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$	(aq)	Jaune	
$[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$	(aq)	Brun-rouge	

Q28) Classer horizontalement les entités ayant le même degré d'oxydation selon leurs propriétés. Justifier la réponse.

--	--

Q29) Attribuer les entités à chacun des domaines.

Domaine	Entité
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

Q30) Qualifier chacun des domaines ci-dessous, comme zone de corrosion, d'immunité ou de passivation.

Domaine	Zone de
(1)	
(3)	
(4)	

Q31) En milieu basique, $\text{RuO}_4^{2-}(\text{aq})$ subit une dismutation. Écrire les demi-réactions redox et l'équation bilan de dismutation.

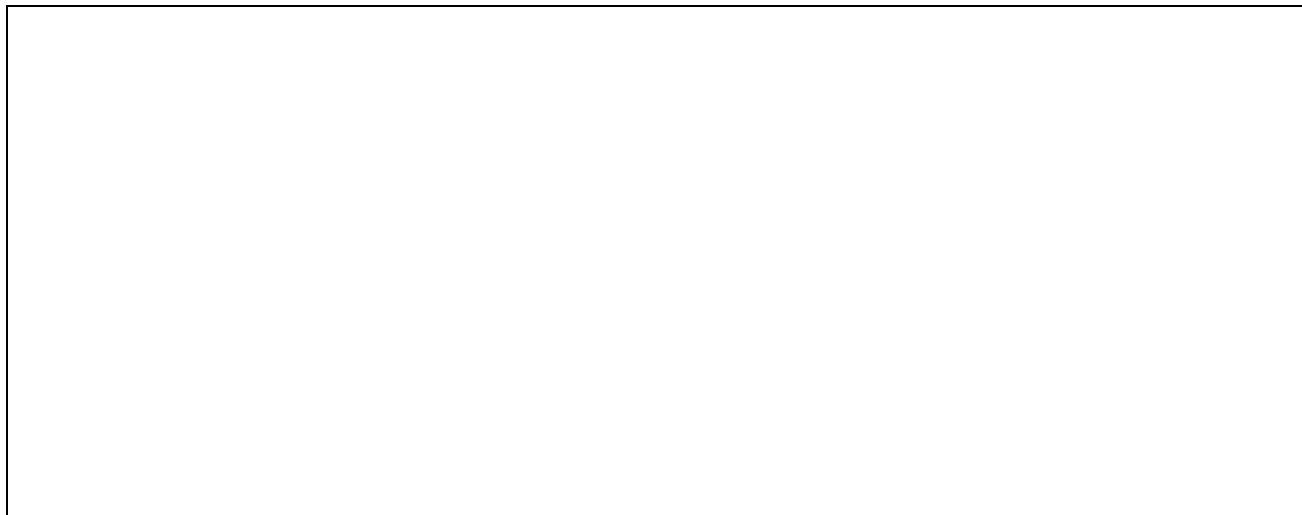
--	--

■ En se basant sur le diagramme de Pourbaix du ruthénium **Fig.1** et sachant que la concentration en ions chlorure $[\text{Cl}^-]$ vaut 1 mol.L^{-1} .

Q32) Déterminer la valeur de la concentration du tracé x, de ce diagramme.

--	--

Q33) Déterminer la valeur la constante d'équilibre de la réaction impliquant les entités (3) et (4) du diagramme, étant donné que le pH à la frontière verticale qui les sépare est de **2,08**.



Partie II

■ Dans cette partie nous souhaitons étudier le comportement du tétr oxyde de ruthénium dans un milieu alcalin.

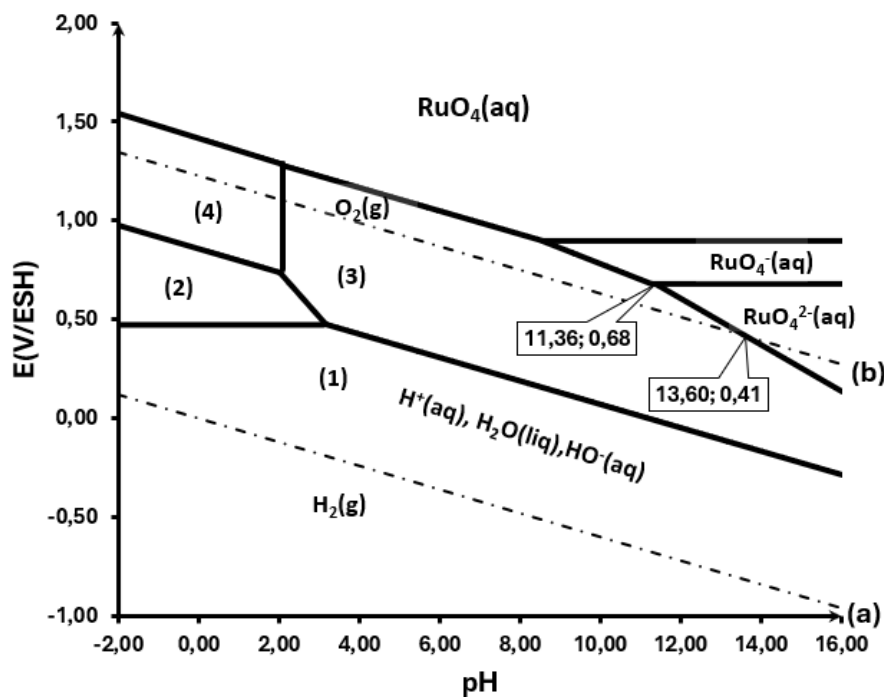
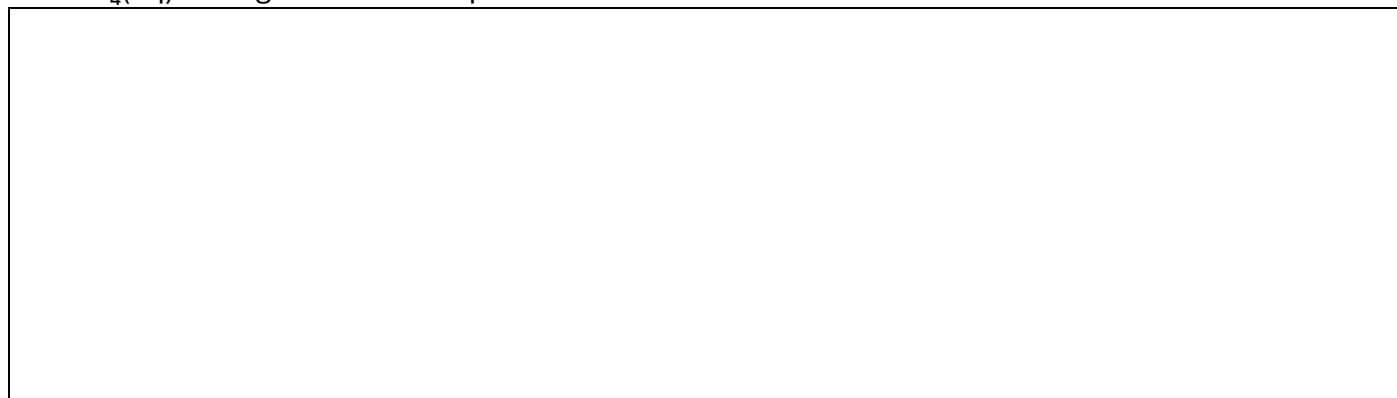


Fig.2 : superposition des diagrammes de Pourbaix de la Fig.1 et de l'eau.

Q34) Écrire l'équation chimique ; **notée (A)** ; traduisant le comportement d'une solution aqueuse de $RuO_4(aq)$ dans un milieu basique ($NaOH, 10^{-4} mol.L^{-1}$). Veiller à ce que le coefficient stœchiométrique de $RuO_4(aq)$ soit égal à 2 dans l'équation bilan.



Q35) Prévoir le(s) phénomène(s) observé(s).

■ À 298K, les valeurs des potentiels chimiques standard des différentes entités :

Entité « i »	$\text{RuO}_4(\text{aq})$	$\text{RuO}_4^-(\text{aq})$	$\text{RuO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{HO}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\mu_i^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-147,7	-234,3	-299,6	-237,2	0	-157,3	0	0

Q36) Donner l'expression puis calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction (A).

Q37) Déduire alors la valeur du potentiel standard rédox $E^\ominus (\text{RuO}_4(\text{aq}) / \text{RuO}_4^-(\text{aq}))$.

Problème 4 : courbes i-E

Ce problème explore les principes de l'électrochimie à travers l'analyse du couple redox $\text{RuO}_4^- / \text{RuO}_4^{2-}$

Q38) Écrire la demi-équation de réduction relative au couple $\text{RuO}_4^-(\text{aq}) / \text{RuO}_4^{2-}(\text{aq})$.

Q39) Écrire l'équation bilan permettant la détermination du potentiel d'électrode de ce système par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Q40) Analyser et justifier l'allure de la courbe intensité potentiel d'un mélange de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en RuO_4^- et $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en RuO_4^{2-} .

Considérer que le système $\text{RuO}_4^- / \text{RuO}_4^{2-}$ est un système lent.

- Surtension anodique à courant nul sur l'électrode de platine : $\eta_{0,a} (\text{RuO}_4^- / \text{RuO}_4^{2-})$ est de 0,50V.
- Surtension cathodique à courant nul sur l'électrode de platine : $\eta_{0,c} (\text{RuO}_4^- / \text{RuO}_4^{2-})$ est de 0,25V.

FIN DE L'ÉPREUVE