

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 NUMEROTÉES

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

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

Session Juin 2025

Page 1 sur 12

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 ».
- L'exposant cd, signifie « condensé ».
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- x_i^φ : la fraction molaire de « i » dans la phase φ .
- 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 :

- 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 : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$
- Potentiel redox standard à $pH = 0$: $E^\ominus \left(\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} (aq) / \left[RuCl_5(H_2O) \right]^{2-} (aq) \right) = 0,83 \text{ V / ESH}$

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 $[_{36}Kr]5s^14d^7$ 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

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.

Q3) 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 .*

Q4) Analyser la nature de la liaison entre le ruthénium et l'oxygène en termes de caractère ionique et covalent.

Q5) Donner une structure de Lewis de la molécule RuO_4 .

Q6) Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Q7) 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 ».

Q8) À quelle catégorie de solide cristallin appartient RuO_4 ?

Q9) 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

Q10) 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.

Q11) Écrire l'équation chimique de la dissolution de $\text{RuO}_4(\text{sd})$.

Q12) Classer l'eau et le cyclohexane selon leur caractère polaire ou apolaire. Justifier la réponse avec leurs structures moléculaires.

Q13) 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

A. Étude de la structure cristalline du ruthénium

- La maille cristalline du ruthénium est construite par empilement de plans compacts, sa masse volumique expérimentale est de $12,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et le volume de la maille est de $2,695 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Q14) Déterminer la structure cristalline du ruthénium.

Q15) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.

Q16) Montrer sur la figure de la question précédente la direction des plans compacts et le motif cristallographique.

À répondre sur la figure.

Q17) Quel est le nombre de motifs cristallographique par maille ?

Q18) Donner la coordinence des atomes de Ru dans cette structure. Justifier la réponse.

Q19) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110).

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

Q20) Les alliages Ru-Re sont-ils d'insertion ou de substitution ? Justifier la réponse.

Q21) 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 ($x_{\text{Ru}}^{sd} = 0,50$) 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 $V_{m,i}^{*,cd}$.

Q22) Dans la phase liquide.

Q23) Dans la phase solide.

Q24) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de « i » à l'équilibre ?

Q25) Montrer que le 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 libre molaire standard de fusion de « i »

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

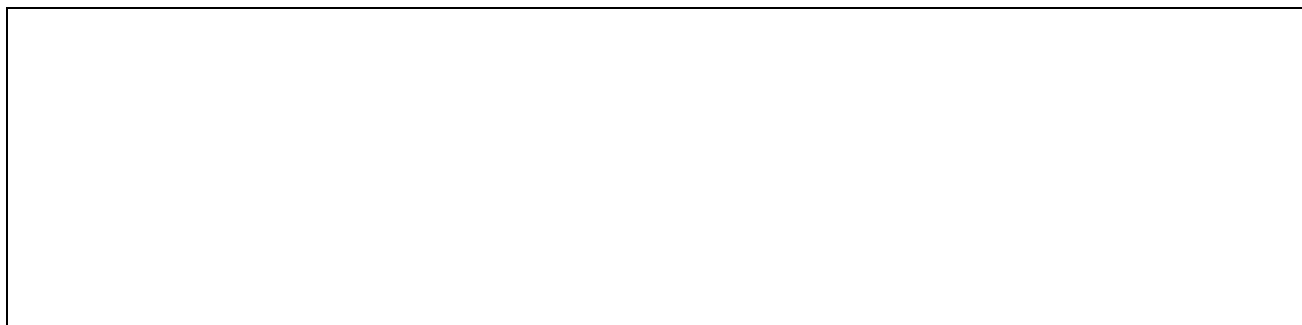
Q26) Donner l'expression de la loi de Van't Hoff appliquée à l'équilibre $i(sd) = i(liq)$.

Q27) 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 :

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

Q28) En se basant sur les questions précédentes, déterminer les valeurs de la fraction molaire de Ru pour chacune des deux phases en équilibre à 2757°C. (**Donner les résultats à trois chiffres après la virgule**).

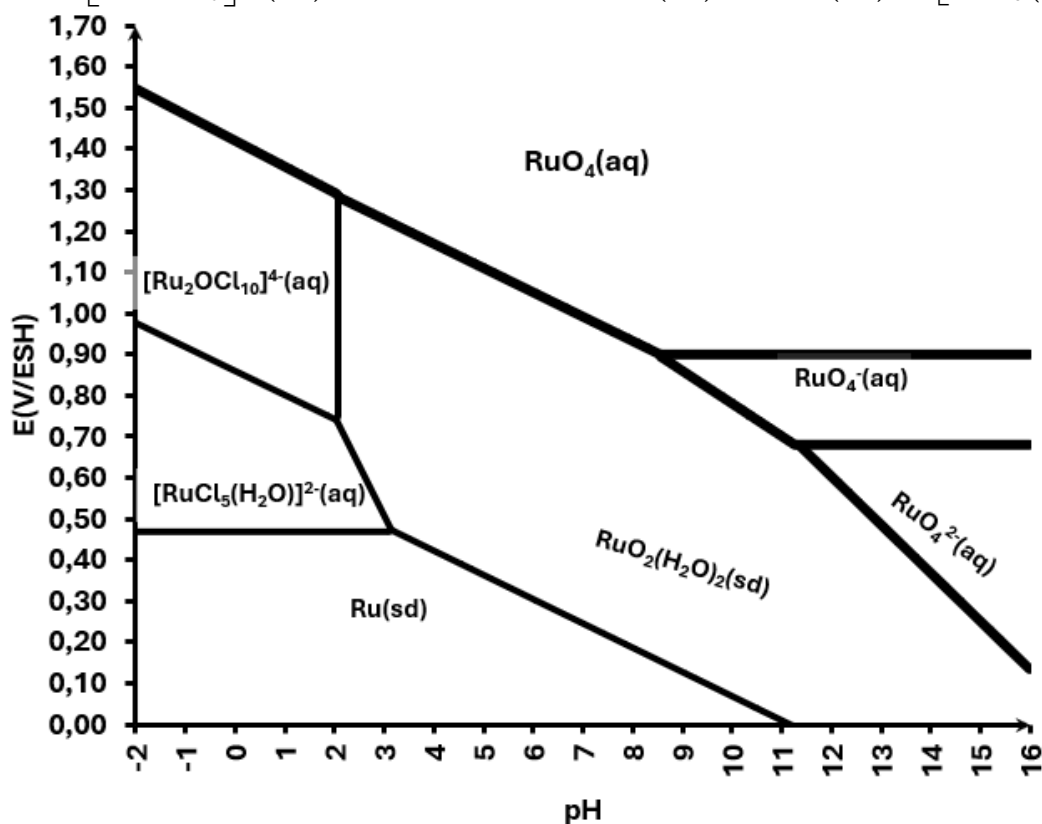
Q29) Calculer la quantité de matière de chacune des phases liquide et solide obtenues à 2757°C.



Problème 3 : diagramme de Pourbaix-cinétique chimique

Le diagramme potentiel-pH du ruthénium en milieu chlorure 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 $[RuCl_5(H_2O)]^{2-} (aq)$.

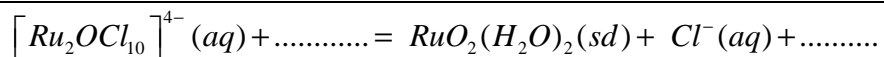


Ce diagramme a été tracé à 298K, pour une concentration de tracé égale 0,1 mol.L⁻¹.

Q30) Donner le nombre d'oxydation de l'élément Ru dans les entités suivantes :

Entité	Nombre d'oxydation
RuO_4	
$[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$	
$RuO_2(H_2O)_2$	
$[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$	

Q31) Compléter l'équation chimique de la réaction suivante :



■ Nous souhaitons établir l'expression numérique de la ligne frontière séparant les complexes $[Ru_2OCl_{10}]^{4-} (aq)$ et $[RuCl_5(H_2O)]^{2-} (aq)$.

Q32) Écrire la demi-équation de réduction de $[Ru_2OCl_{10}]^{4-} (aq)$.

Q33) Écrire l'équation-bilan **notée (1)** associée au couple $[Ru_2OCl_{10}]^{4-} (aq) / [RuCl_5(H_2O)]^{2-} (aq)$

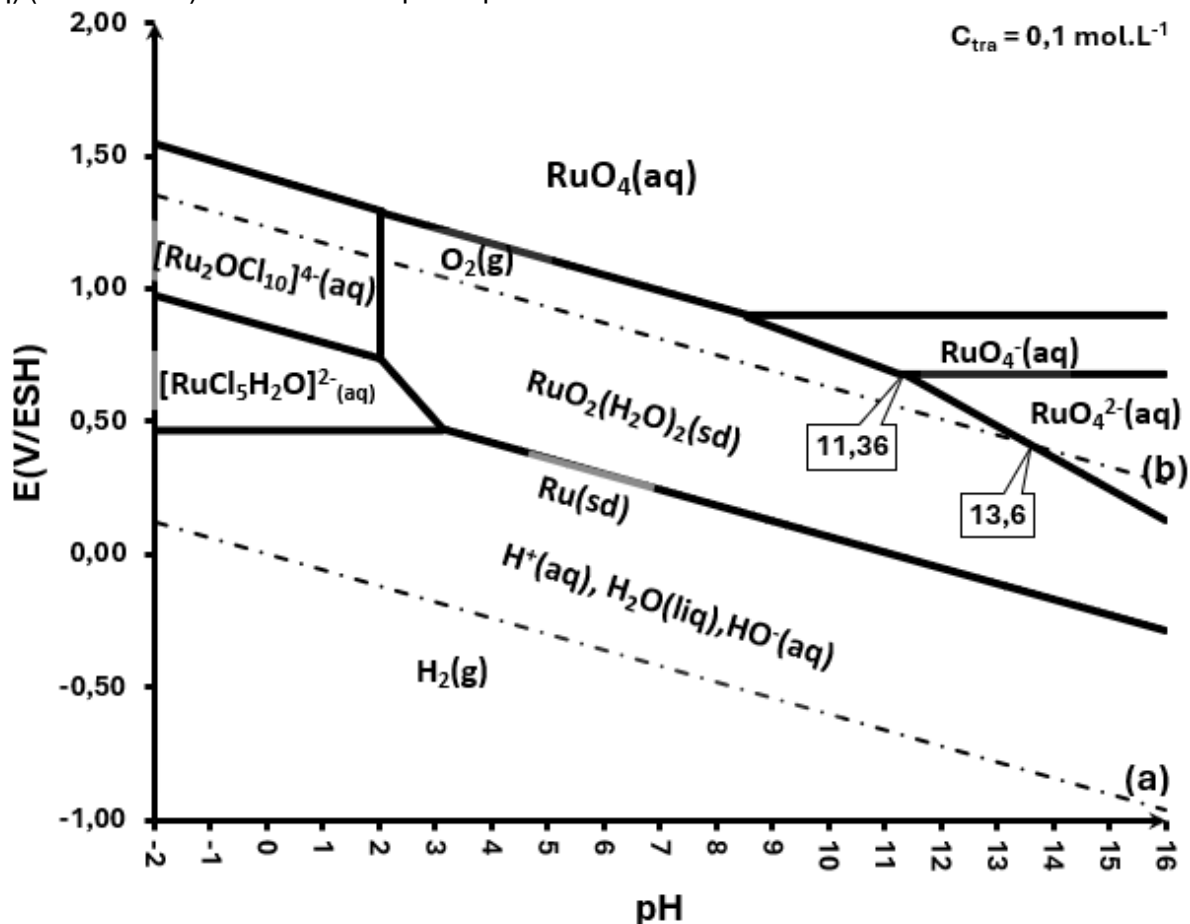
Q34) Rappeler l'expression de l'enthalpie libre de la réaction **(1)** en fonction des concentrations des différents constituants.

Q35) En déduire l'expression numérique de la ligne frontière séparant $[Ru_2OCl_{10}]^{4-} (aq)$ et $[RuCl_5(H_2O)]^{2-} (aq)$.

Q36) Identifier les entités qui ont subi une dismutation selon le diagramme du ruthénium.

Étude cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction

- On ajoute la soude concentrée dans un bécher contenant initialement une solution aqueuse d'ions $\text{RuO}_4^-(\text{aq})$ ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) de telle sorte que le pH final se stabilise à la valeur 13.



Q37) En se basant sur le diagramme E-pH ci-dessus, écrire l'équation-bilan notée (A) de la réaction chimique qui aura lieu.

Q38) Écrire la loi de vitesse correspondante à la réaction chimique décrite dans la question précédente.

- Un chimiste effectue plusieurs séries d'expériences en variant les concentrations de RuO_4^- et de HO^- pour déterminer les ordres partiels de la réaction par rapport à chacun de ces réactifs. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Expérience	Concentration de RuO_4^- ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration de HO^- ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Vitesse v ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,05	0,10	$1,25\times 10^{-3}$
2	0,10	0,10	$5,00\times 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$4,00\times 10^{-2}$
4	0,15	0,10	$11,25\times 10^{-3}$

Q39) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à RuO_4^- en comparant les vitesses des expériences 1 et 2, où la concentration de HO^- est constante. Montrer toutes les étapes du raisonnement.

Q40) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à HO^- en comparant les vitesses des expériences 2 et 3, où la concentration de RuO_4^- est constante. Montrer toutes les étapes du raisonnement.

Q41) Donner l'expression puis calculer la constante de vitesse k en utilisant les données de l'expérience 2.

FIN DE L'ÉPREUVE