



AVIS IMPORTANT AUX CANDIDATS

Ce cahier d'examen est strictement personnel. Il ne doit comporter aucun signe distinctif.
Les réponses doivent être rédigées en noir ou en bleu.
Le non respect de l'une de ces recommandations peut conduire à l'attribution de la note **ZERO** à la copie.

Case à cocher si le
candidat est absent

☐

CONCOURS : Mathématiques et physique

EPREUVE DE : Chimie inorganique

DATE : 03-06-2026 à 8 H 00

DURÉE : 2 HEURES

NOM :

PRÉNOM :

DATE DE NAISSANCE :

N° de C.I.N/PASSEPORT pour les étrangers :

SÉRIE :

IDENTIFIANT :

Signature des enseignants

--	--

Signature du candidat

--

NE RIEN ÉCRIRE ICI

Consignes

- Cette épreuve est composée de 12 pages. Elle est constituée de quatre parties indépendantes.
- Tous les résultats doivent être inscrits dans les espaces réservés à cet effet.
- Vous êtes autorisé(e) à utiliser des calculatrices électroniques de poche non programmables.
- Chaque calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Aucun échange de matériel n'est autorisé entre les candidats.
- Les réponses numériques doivent inclure des unités correctes pour être prises en compte.
- En cas de besoin, utiliser la page vide à la fin du cahier. Signaler son utilisation dans l'espace réservé à la réponse finale.
- 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.

Recommandations et notations

- États physiques : solide (s) ; liquide (l) ; gaz (g).
- Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation $H^+(aq)$ de préférence à la notation $H_3O^+(aq)$. L'abréviation (aq) désigne aqueux.
- Les gaz sont supposés parfaits.
- Les solutions aqueuses sont considérées comme idéales.
- Une grandeur « X » dans l'état standard sera notée « X^0 ».
- x_i^φ : la fraction molaire de « i » dans la phase φ .
- w_i^φ : la fraction massique de « i » dans la phase φ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Données numériques

- Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$) : $M_{Rh} = 102,92$; $M_{Be} = 9,01$; $M_U = 238,03$
- Enthalpie molaire standard de fusion du rhodium : $\Delta_{fus}H_m^\circ(Rh) = 21,55 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$
- Capacité calorifique molaire standard du Rh solide : $C_p^\circ(Rh(s)) = 24,98 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C} \cdot mol^{-1}$
- Pression standard : $p^0 = 1 \text{ bar}$
- Concentration standard : $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- Conversion : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

À 298 K :

- Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Constante de Nernst : $\left(\frac{R \times T}{F}\right) \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$
- Potentiel redox standard à $pH = 0$: $E^0(Rh^{3+}(aq)/Rh(s)) = 0,76 \text{ V/ESH}$

NE RIEN ÉCRIRE ICI

Partie 1 : Atomistique

■ Q1) Nommer les règles de remplissage des orbitales atomiques.

■ Le rhodium est un élément chimique de symbole Rh et de numéro atomique $Z = 45$.

Q2) Donner la structure électronique du rhodium dans son état fondamental.

Q3) Montrer qu'il s'agit d'un élément de transition.

Q4) Préciser sa position (période et groupe) dans la classification périodique ? Justifier votre réponse.

Q5) Selon le modèle quantique de l'atome, l'électron est considéré comme une onde à laquelle on associe une fonction d'onde ψ . Que représente le carré de son module $|\psi|^2$?

Q6) Donner les valeurs des quatre nombres quantiques de l'électron qui se trouve dans l'orbitale atomique de forme sphérique de la couche de valence.

NE RIEN ÉCRIRE ICI

Partie 2 : Cristallographie

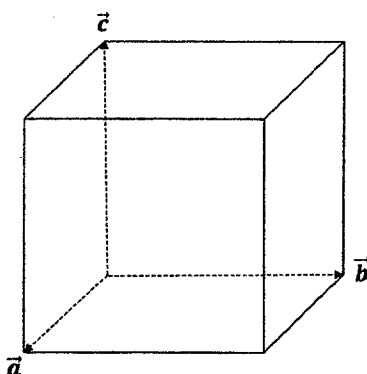
■ Q7) Préciser la nature de la force dominante qui assure la cohésion dans un cristal de rhodium. Justifier.

■ Le rhodium cristallise dans le système cubique de paramètre $a = 3,80 \text{ \AA}$. L'étude de ce cristal par diffraction des rayons X montre que les familles des plans réticulaires d'indices (100) et (110) ne diffractent pas les rayons X.

Q8) Rappeler la condition d'extinction vérifiée par les indices de Miller h , k et l pour chaque mode de réseau du système cubique.

Q9) Déterminer le mode de réseau (nom et symbole) du rhodium.

Q10) Compléter la figure ci-dessous par le contenu de la maille cristalline.



Q11) Calculer la population de la maille et le rayon R d'un atome de Rh.

NE RIEN ÉCRIRE ICI

Q12) Quelle est la séquence d'empilement des plans dans la structure du rhodium ? Donner la coordinence d'un atome de Rh dans un seul plan de cet empilement. En appliquant le modèle des sphères dures, justifier par une figure la valeur de la coordinence trouvée.

Séquence d'empilement des plans	Coordinence d'un atome de Rh dans un seul plan d'empilement	Figure

Q13) Préciser les indices de Miller des plans réticulaires de densité atomique maximale (on se limitera aux indices de Miller positifs). Donner l'expression de la distance interréticulaire de cette famille de plans puis calculer sa valeur.

Q14) Représenter sur la même figure de la question **Q10** le premier plan, après celui qui passe par l'origine, de la deuxième famille des plans réticulaires diffractant les rayons X. Déterminer son angle de diffraction du premier ordre, sachant que la longueur d'onde de la radiation utilisée est $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

--	--

NE RIEN ÉCRIRE ICI

■ Le rhodium forme avec le béryllium un composé intermétallique qui cristallise dans le système cubique de paramètre de maille $a = 2,74 \text{ \AA}$. Les coordonnées réduites des atomes sont les suivantes : $Rh (0,0,0)$; $Be (1/2,1/2,1/2)$

Q15) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille ainsi que la coordinence du rhodium par rapport au béryllium.

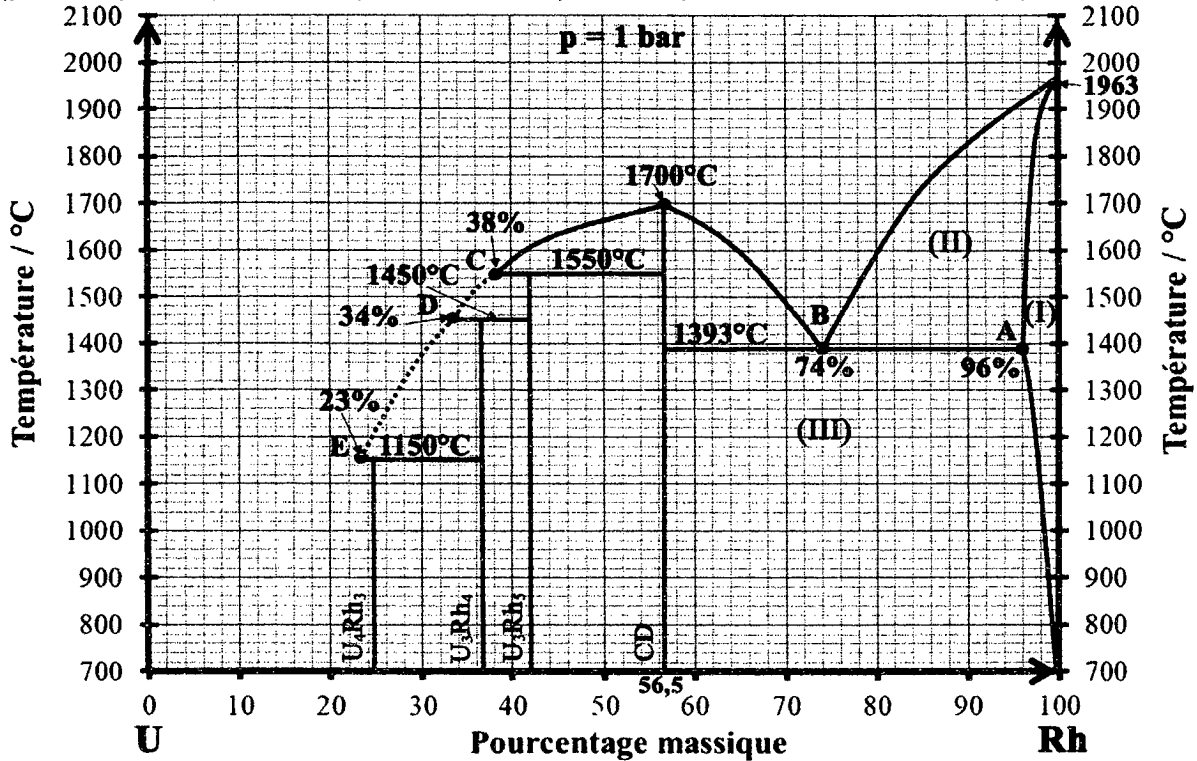
Q16) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le premier plan après celui qui passe par l'origine de la famille (020).

Q17) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce cristal.

Q18) Représenter la trace des atomes sur un plan contenant deux axes de symétrie d'ordre trois (A_3) sécants.

Partie 3 : Diagramme binaire solide-liquide

■ Sur la figure suivante est représentée une portion, [%w_{Rh} : 23 – 100%], du diagramme isobare (p = 1 bar) des équilibres de phases solide-liquide du système binaire Uranium (U) – Rhodium (Rh).



Q19) Que-peut-on dire de la solubilité à l'état solide de l'uranium dans le rhodium ? Justifier.

Q20) Déterminer la formule chimique du composé défini (CD) de composition %w_{Rh} = 56,5%. Préciser la nature de sa fusion.

Q21) • Préciser la nature des phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III), et donner la valeur du degré de liberté.

Domaine	(I)	(II)	(III)
Nature des phases			
Degré de liberté			

• Nommer la courbe en traits discontinus et les points C, D et E.

Q22) Que représente le point A de coordonnées (96%, 1393°C).

Q23) Donner le nom et l'équation de la transformation qui a lieu :

- sur le palier à la température 1393°C.

- sur le palier à la température 1550°C.

Q24) Un mélange liquide, de masse 100 g et de pourcentage massique en rhodium ($\%w_{Rh}$) inconnu compris entre 74% et 96%, a été refroidi de 2000°C jusqu'à $(1393 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ [ε très petit et positif]. Déterminer à la température $(1393 + \varepsilon)^\circ\text{C}$, le pourcentage massique en rhodium ($\%w_{Rh}$) de ce mélange sachant que la masse du solide est le double de celle du liquide.

Q25) On poursuit le refroidissement du mélange de la question **Q24** jusqu'à $(1393 - \varepsilon)^\circ\text{C}$ [ε très petit et positif]. Déterminer à cette température la composition et la masse de chacune des phases

Q26) Compléter le traçage du diagramme pour des pourcentages massiques en rhodium ($\%w_{Rh}$) compris entre 0% et 23%. Données : • Solubilité nulle de Rh dans U ; • Température de fusion standard de l'uranium : 1135°C ; • Existence d'un palier invariant à 860°C sur lequel se trouve un point eutexie (on le notera F), à $w_{Rh} = 0,12$.

À répondre sur le diagramme.

■ Pour le système de composition $w_{Rh} = 1$.

Q27) Que représente la température 1963°C ?

Q28) Ecrire à cette température, la relation entre les potentiels chimiques standard.

Q29) Etablir l'expression donnant l'entropie molaire standard de fusion de Rh en fonction de sa température de fusion standard et son enthalpie molaire standard de fusion. Calculer sa valeur.

Q30) On chauffe, sous une pression constante ($p = 1 \text{ bar}$), $10,292 \text{ g}$ de rhodium de 400°C à 600°C . Exprimer puis calculer :

- la chaleur échangée avec l'extérieur.

- la variation d'entropie lors de cette transformation qui est supposée réversible.

NE RIEN ÉCRIRE ICI

Partie 4 : Diagramme de Pourbaix (E-pH) et équilibre chimique

■ On se propose de construire le diagramme E-pH du rhodium, limité aux espèces chimiques suivantes : Rh(s) ; $\text{Rh}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Rh(OH)}_3(\text{s})$.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme, à 298 K, sont :

- La concentration totale en élément rhodium dissous est égale à la concentration de tracee $C_{\text{tra}} = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière séparant les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Rh sont égales.

Q31) Donner, pour chaque entité, le degré d'oxydation du rhodium.

Entité	Rh	Rh^{3+}	Rh(OH)_3
Degré d'oxydation			

Q32) • Ecrire l'équation chimique associée à l'équilibre de solubilité de $\text{Rh(OH)}_3(\text{s})$.

- Donner la relation entre l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G_T^0$), de l'équilibre de solubilité de $\text{Rh(OH)}_3(\text{s})$, et le produit de solubilité (K_s).

- Calculer la valeur de K_s à 298 K, sachant que $\Delta_r G_{298}^0 = 236,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Q33) Donner l'expression puis calculer la valeur du pH de début de précipitation.

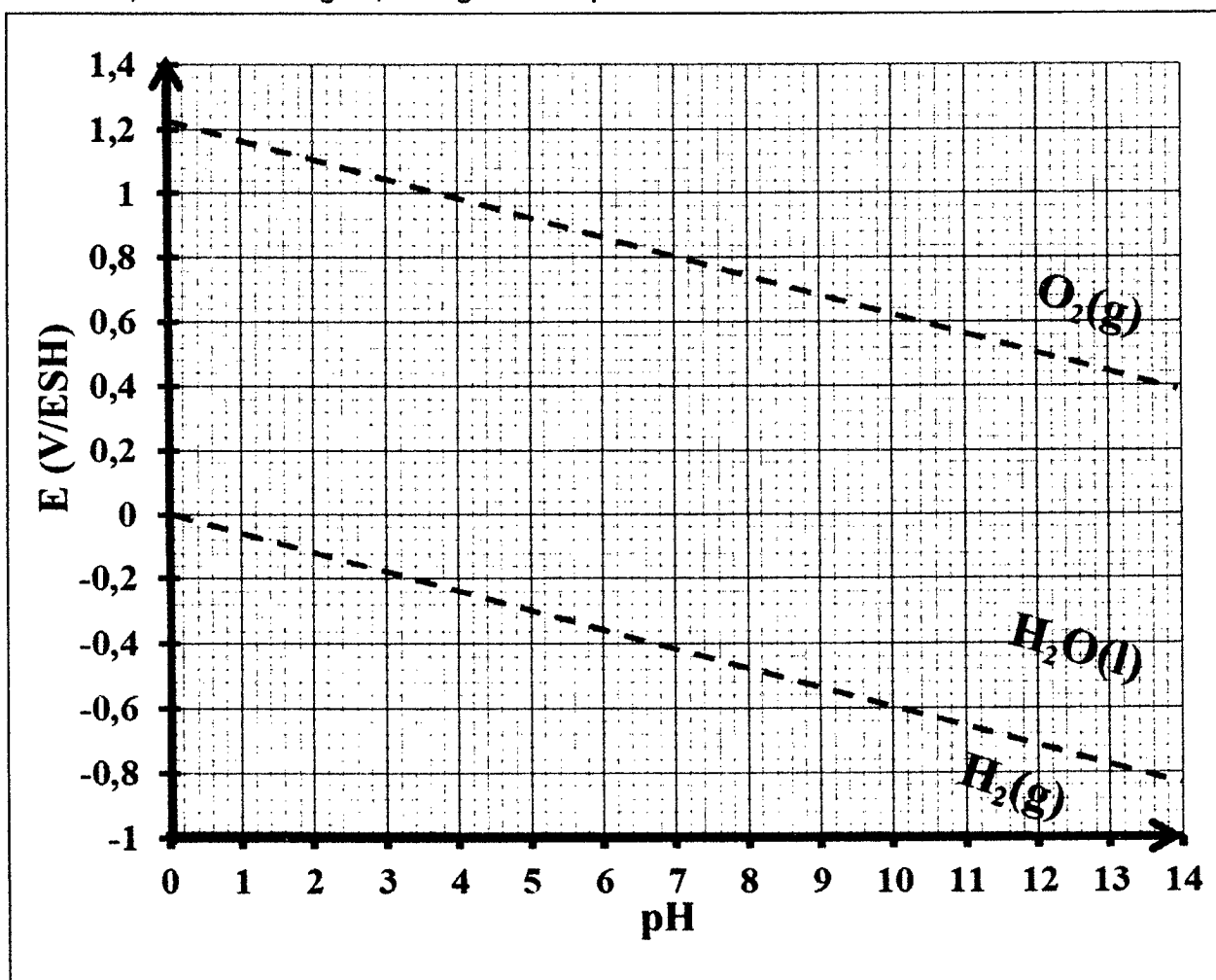
Q34) Déterminer les équations, $E = f(\text{pH})$, des droites frontières qui séparent :

- les domaines de stabilité des espèces Rh(s) et $\text{Rh}^{3+}(\text{aq})$.

NE RIEN ÉCRIRE ICI

- les domaines de stabilité des espèces Rh(s) et $\text{Rh(OH)}_3\text{(s)}$.

Q35) Le diagramme E-pH de l'eau [en traits discontinus] est donné sur la figure ci-dessous. Tracer et indexer, sur la même figure, le diagramme E-pH du rhodium.

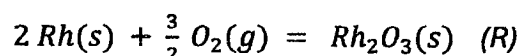


Q36) Attribuer les espèces chimiques aux domaines (zones) d'immunité, de passivation et de corrosion du rhodium.

Domaine	Corrosion	Passivation	Immunité
Espèce			

Q37) Le rhodium est-il thermodynamiquement stable dans l'eau désaérée ? Justifier.

■ L'oxyde de rhodium $Rh_2O_3(s)$ (forme « déshydratée » de l'hydroxyde $Rh(OH)_3(s)$) se forme par réaction entre le rhodium solide et le dioxygène de l'air, selon l'équation chimique suivante :



Q38) Donner l'expression puis calculer la variance du système contenant les trois constituants figurant dans l'équation chimique en admettant que les phases solides sont non miscibles. Interpréter ce résultat.

Q39) Le composé $Rh_2O_3(s)$ est un cristal ionique.

- Définir l'enthalpie molaire standard réticulaire ($\Delta_{ret}H^\circ$) de ce cristal.

- Écrire l'équation chimique de la réaction associée à $\Delta_{ret}H^\circ$.

- Citer le nom du cycle thermodynamique adéquat qui permet de déterminer $\Delta_{ret}H^\circ$ de ce cristal.

◆ L'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (R), exprimée en kJ.mol^{-1} , est la suivante :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -389,51 + 0,2737 \times T$$

Q40) • Quelles sont les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, supposées indépendantes de la température ?

--

• Est-ce que le signe de $\Delta_r S^\circ$ était prédictible ?

--

Q41) Déduire :

• l'enthalpie molaire standard de formation de l'oxyde de rhodium.

--

• l'énergie interne standard de la réaction à 298 K.

--

Q42) Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre K_{298}° à 298 K.

--	--

Q43) En déduire à cette température la valeur de la pression (en bar) du dioxygène à l'équilibre.

--	--

NE RIEN ÉCRIRE ICI

Page Vide

NE RIEN ÉCRIRE ICI

