

**ECOLES NORMALES SUPERIEURES DE
LYON ET PARIS-SACLAY**

CONCOURS D'ADMISSION 2026

**VENDREDI 17 AVRIL 2026
08h00 - 13h00**

FILIERE PC - Epreuve n° 9

PHYSIQUE-CHIMIE (LS)

Durée : 5 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

Les parties relatives à la chimie et à la physique doivent être rédigées sur des copies distinctes, en tête desquelles doit être mentionné respectivement :

« Partie 1 Physique » et « Partie 2 Chimie ».

Pour l'ensemble de la copie la numérotation démarre à 1 indépendamment de la partie traitée en premier : les questions de Physique seront numérotées de 1 à 34, les questions de Chimie de 35 à 62.

Cette épreuve fait 15 pages et comprend deux parties indépendantes. La première concerne la physique et propose une étude liée aux milieux granulaires. La seconde, dédiée à la chimie, s'intéresse aux oxydes d'azote.

- Le barème est réparti à poids égal sur les parties physique et chimie. Il est conseillé de ne pas consacrer plus de deux heures et trente minutes à chacune d'elles.
- Les résultats des applications numériques seront donnés avec la précision qu'un calcul à la main permet, sans excéder deux chiffres significatifs. Les ordres de grandeur, seront donnés avec un chiffre significatif.
- Les références des questions abordées devront être indiquées de façon claire.

** Début du sujet **

Partie Physique

Étude des contraintes mécaniques dans une colonne granulaire

Dans ce problème, nous allons étudier la mécanique des milieux granulaires, constitués d'une assemblée de grains indépendants. Le sable, le sel de table ou encore le riz constituent des exemples classiques de ces matériaux. Si ces matériaux peuvent présenter des comportements proches d'un liquide (lors d'un écoulement dans un sablier par exemple), leur étude statique révèle de nombreux phénomènes contre-intuitifs. Nous allons ici étudier la redistribution des forces dans une colonne verticale remplie de grains.

L'usage de calculatrices est interdit et les applications numériques seront réalisées avec un chiffre significatif, on prendra : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

1 Préambule : frottement solide

On considère un patin de masse m , posé sur un plan dont l'inclinaison α augmente progressivement jusqu'à ce que le patin glisse. On décompose la réaction entre le plan et le patin en une composante normale, notée \vec{N} , et une composante tangentielle notée \vec{T} .

1. Représenter sur un schéma les forces qui s'appliquent au patin dans une position d'équilibre.

Le contact entre un grain et un autre ou une paroi, est régi par les lois du frottement solide. On rappelle les lois de Coulomb (ou Amontons-Coulomb) : en cas de glissement, \vec{T} est opposée à la vitesse de glissement et $\|\vec{T}\| = f_1 \|\vec{N}\|$; sinon $\|\vec{T}\| < f_2 \|\vec{N}\|$,

où f_1 est le coefficient de frottement dynamique et f_2 le coefficient de frottement statique. Dans la suite, on prendra une unique valeur f pour ces deux coefficients.

2. Dans le cadre d'une étude statique du patin, exprimer la norme des composantes \vec{N} et \vec{T} en fonction de la masse m . Exprimer alors la valeur critique α_c de l'inclinaison à laquelle le patin glisse.
3. Pour un contact verre-verre, on prendra $\alpha_c = 18^\circ$. Donner la valeur numérique correspondante de f .

1.1. Effet Janssen

Nous allons dans cette partie étudier l'effet Janssen qui apparaît dans les silos de grains. Lorsque l'on remplit un réservoir cylindre avec un matériau granulaire (ici des billes de verre, toutes identiques, de diamètre $d = 300 \mu\text{m}$), la masse effective mesurée à la base du cylindre présente un comportement contre-intuitif. Pour de faibles quantités, cette masse est proche de la masse de grains contenue dans le silo, mais pour de grandes quantités, elle est largement plus faible. Pour mettre en évidence ce phénomène, nommé effet Janssen, on réalise le montage suivant. Un tube vertical, de diamètre $D = 20 \text{ mm}$ est rigidement fixé à un support, et un piston coulissant (sans frottement) placé à sa base repose sur une balance, elle-même placée sur un boy, ou support élévateur (voir figure 1).

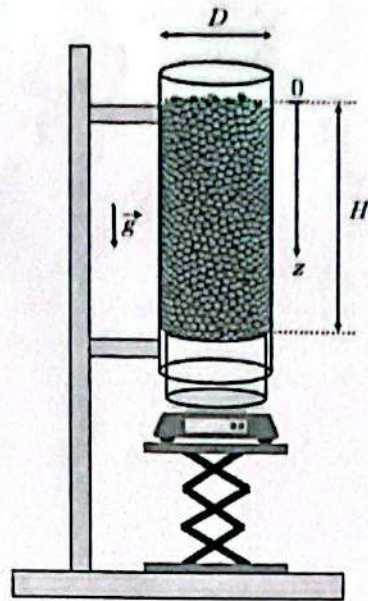
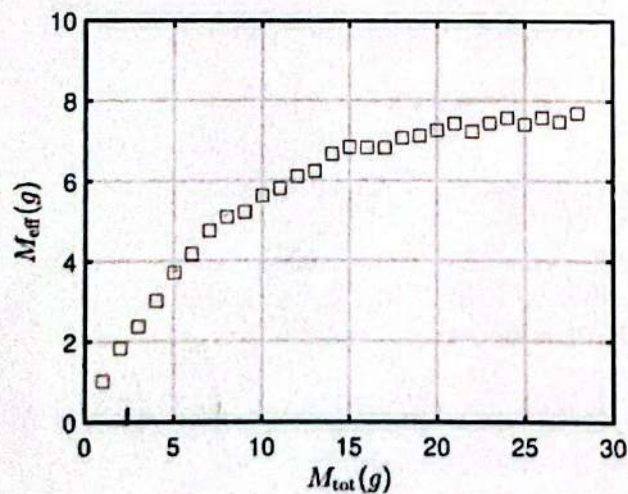


FIGURE 1 – Montage expérimental

Le protocole de mesure est le suivant :

- On verse une quantité M_{tot} de billes de verre dans le tube, correspondant à une hauteur H .
- On abaisse lentement et continûment le boy (par exemple à l'aide d'un moteur).
- On effectue alors la lecture de la masse effective $M_{text{eff}}$ sur la balance, qui s'avère demeurer constante durant cette phase.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.

FIGURE 2 – Masse mesurée M_{eff} en fonction de la masse M_{tot} versée dans le tube.

Par exemple, lorsque l'on verse une masse $M_{\text{tot}} = 20 \text{ g}$ à l'étape (a) du protocole, la balance affiche immédiatement une masse effective d'environ 19 g. Puis, on abaisse le support élévateur (étape b). On lit alors une masse effective d'environ 7 g (étape c).

En faisant un bilan des forces naïf sur le milieu granulaire, il semble alors subir son poids $M_{\text{tot}} g$ dirigé vers le bas, et une réaction du piston $M_{\text{eff}} g$ dirigée vers le haut. Ces deux forces ne se compensent pas alors que le milieu est au repos.

- Lister toutes les forces qui s'exercent sur le milieu granulaire. Expliquer d'où pourrait provenir le « défaut de masse » mesuré à l'issue du protocole.

5. D'après les données de la figure 2, donner une estimation de la masse versée à partir de laquelle l'écart avec la masse mesurée est significatif.
6. Proposer un ordre de grandeur pour la masse volumique du milieu granulaire. En déduire une estimation de la hauteur H correspondante et comparer au diamètre du tube.

1. 2. Mise en équation

Nous allons désormais considérer, sauf mention explicite, que le milieu est continu. Le milieu subit des contraintes internes, identifiables à des pressions verticale (notée P_v) et horizontale (notée P_h). Si dans un fluide, ces deux pressions sont nécessairement localement égales, elles sont *a priori* différentes dans un milieu solide. Nous allons supposer que ces pressions ne dépendent que de la profondeur z (mesurée depuis la surface libre).

On considère une tranche d'épaisseur infinitésimale dz (voir figure 3). Ce système est soumis à trois forces : son poids, la résultante des pressions verticales, et la réaction du tube, que l'on décomposera localement en une composante normale (due à la pression horizontale) et tangentielle (due au frottement sur les parois).

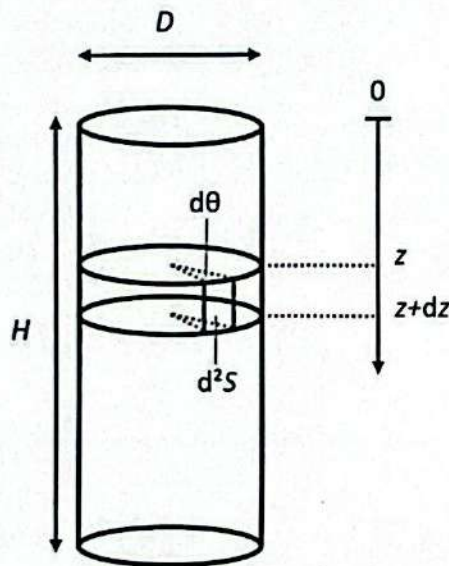


FIGURE 3 – Schéma de la tranche d'épaisseur infinitésimale.

Le poids de la tranche dépend de la masse volumique du matériau, $\rho = 2500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, mais aussi de la compacité ϕ du milieu granulaire, définie comme le rapport entre le volume réel des grains et le volume total occupé par le milieu granulaire. Elle sera supposée uniforme dans le matériau et l'on prendra $\phi = 0,6$.

7. Exprimer alors le poids de la tranche infinitésimale en faisant apparaître la compacité.
8. À l'aide d'un bilan sur la tranche infinitésimale de hauteur dz , exprimer la résultante des forces de pression verticale.

Considérons un élément de la paroi de hauteur dz et d'angle $d\theta$ (voir figure 3), dont l'aire sera notée d^2S . On notera $d^2\vec{N}$ et $d^2\vec{T}$ les composantes normale et tangentielle (respectivement radiale et verticale) de la réaction de cet élément du tube sur le milieu granulaire. La notation d^2 indique que les grandeurs correspondent à deux éléments infinitésimaux (ici selon z et θ).

9. Exprimer $d^2\vec{N}$ en fonction de la pression horizontale P_h en introduisant un vecteur unitaire adéquat.
10. Grâce à l'étape (b) du protocole, indiquer si la mesure de la masse s'effectue en régime statique ou de glissement.
Exprimer alors $d^2\vec{T}$.

11. En déduire les expressions des résultantes $d\vec{N}$ et $d\vec{T}$ correspondant à toute la tranche du milieu granulaire d'épaisseur dz , modélisé comme un milieu continu.
12. Discuter de la cohérence de ces résultats avec le défaut de masse présenté plus haut.

1.3. Redirection des contraintes

Comme expliqué plus haut, dans un solide les pressions verticales et horizontales ne sont pas nécessairement identiques. Elles dépendent en réalité l'une de l'autre. Afin d'étudier cette relation, nous allons considérer les interactions mécaniques entre trois grains identiques, de diamètre d et de masse m , dans la géométrie présentée en figure 4 : un grain i repose sur deux grains (j et k) placés dans une boîte et séparés d'une distance δ . On notera β l'angle \widehat{ijk} . Dans cette situation (et dans cette situation uniquement), on négligera tout frottement. Le grain i appuie sur j et k sous l'effet de son poids. Le grain j transmet alors une force horizontale \vec{F}_h et une force verticale \vec{F}_v au support. Les forces s'exerçant sur le grain k (non représentées) sont symétriques.

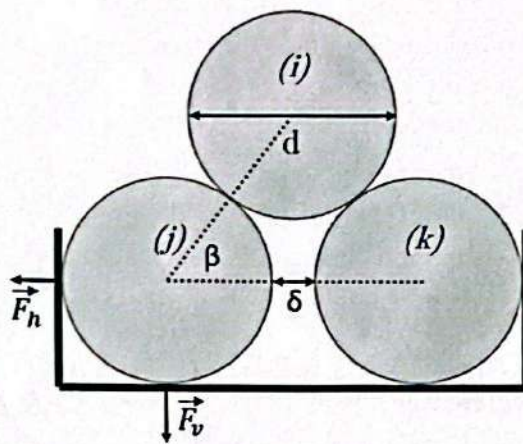


FIGURE 4 – Vue de côté d'un empilement de trois grains.

On note $\vec{F}_{i \rightarrow j}$ la force que le grain i exerce sur le grain j .

13. Exprimer la norme de $\vec{F}_{i \rightarrow j}$ en fonction de mg et de l'angle β .
14. En déduire la norme de la force \vec{F}_h que le grain j exerce sur le support.

On définit $k = \frac{F_h}{mg/2}$. Cette grandeur peut être interprétée comme un coefficient de redirection entre les contraintes verticales et horizontales.

15. Exprimer k en fonction de l'angle β .
16. Tracer alors l'allure du coefficient de redirection en fonction de β . On choisira les valeurs de β judicieusement.

1. 4. Équation différentielle et solution

Nous avons établi dans une géométrie simple qu'il existe un lien entre les pressions horizontales et verticales. On supposera désormais que cette redistribution des contraintes s'applique à l'ensemble du milieu granulaire. Ainsi, localement, la pression horizontale est donnée par :

$$P_h(z) = k P_v(z)$$

En combinant cette modélisation aux expressions établies pour les différentes résultantes des forces, nous allons chercher à exprimer la pression verticale au sein du milieu granulaire en fonction de la position z .

17. En réalisant un bilan des forces à l'équilibre sur la tranche de milieu granulaire d'épaisseur dz , montrer que la pression obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\lambda \frac{dP_v}{dz} + P_v = P_\infty$$

où λ est une longueur que l'on exprimera en fonction de D , k et f , et P_∞ une pression que l'on exprimera en faisant apparaître λ .

On utilisera les résultats des questions 7, 8 et 11.

18. Justifier qu'à la surface libre, on doit prendre $P_v = 0$. En particulier, on expliquera pourquoi la pression atmosphérique n'intervient pas (contrairement à un fluide).
 19. Déterminer la solution de l'équation différentielle en faisant apparaître les grandeurs λ et P_∞ .
 20. Tracer alors l'allure de $P_v(z)$. On fera apparaître sur le graphique les grandeurs λ et P_∞ .

L'analyse de la pression verticale dans la colonne de grains peut permettre d'interpréter les résultats expérimentaux de la figure 2.

21. En utilisant les résultats précédents, proposer un raisonnement permettant d'obtenir une expression de M_{eff} en fonction de la hauteur H de l'empilement.
 22. En déduire une expression M_{eff} fonction de la masse versée M_{tot} . On pourra introduire une masse caractéristique M_∞ que l'on exprimera en fonction de D , g et P_∞ .
 23. Commenter l'expression de $M_{\text{eff}}(M_{\text{tot}})$ en analysant les données présentées sur la figure 2.
 24. Déterminer la valeur numérique du coefficient de frottement f et commenter. On prendra pour le coefficient de redirection $k = 1$.

2 Canal de navigation bloqué par des blocs de glace

Dans les régions froides, les fleuves peuvent transporter des plaques de glace qui bloquent la circulation fluviale. Nous allons étudier un canal rectiligne (selon la direction Ox) de largeur ℓ , obstrué par des blocs de glace sur une longueur L (voir figure 5). Un navire cherche à dégager le canal en repoussant l'ensemble de la glace contre le courant à l'aide d'une plaque trouée (qui laisse passer l'eau). La vitesse du bateau sera supposée très faible devant la vitesse du courant. Le milieu est alors assimilable à un ensemble de grains 2D, assimilés à des cylindres de diamètre $d = 1$ m et d'épaisseur immergée $e = 0,3$ m. Nous cherchons à calculer la force nécessaire pour évacuer la glace. On donne la viscosité de l'eau : $\eta = 1 \times 10^{-3}$ Pa · s.

Cette situation est fortement analogue à l'effet Janssen étudié plus haut. Il existe ici une pression le long de la direction x , notée $P_x(x)$, ainsi que des frottements solides entre les blocs de glace et les deux parois du canal. La compacité d'un empilement de cylindres vaut ici $\phi = 0,8$.

25. Représenter sur un schéma les forces horizontales (c'est-à-dire dans le plan de la glace) agissant sur une tranche contenant les blocs de glace situés entre les abscisses x et $x + dx$ (et donc de largeur ℓ). On justifiera la direction de ces forces.

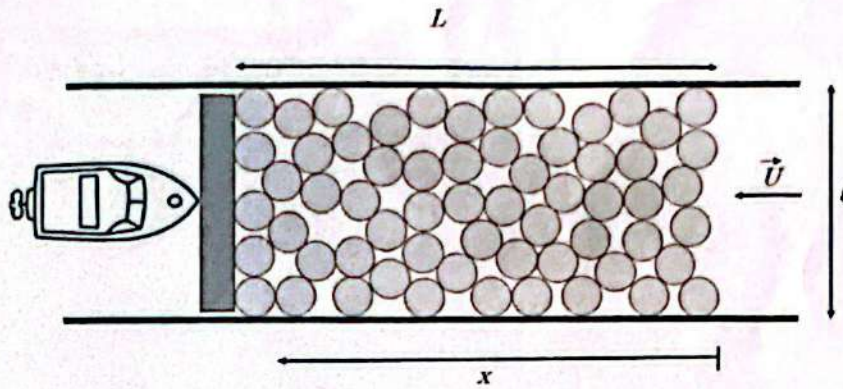


FIGURE 5 – Canal obstrué par des blocs de glace.

26. Dans ce problème, donner l'analogie de la pesanteur pour l'effet Janssen dans une colonne de grains.

Afin de simplifier l'étude, nous allons considérer que dans le canal l'eau s'écoule sous les blocs de glace à une vitesse $U = 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ constante et uniforme.

27. Estimer un ordre de grandeur typique du nombre de Reynolds pour un bloc de glace.

28. Rappeler l'expression de la force de traînée qui s'exerce sur une sphère en translation à vitesse U dans un liquide au repos (ici de l'eau) pour un nombre de Reynolds correspondant à celui de la question précédente.

Nous admettrons qu'une expression similaire peut être adoptée pour les blocs de glace soumis au courant du canal. La surface pertinente dans l'expression de la traînée sera celle de la face inférieure des cylindres. Cela revient à considérer que les frottements fluides opèrent sur la face inférieure plutôt que sur la tranche des blocs de glace.

29. En adaptant l'approche proposée pour la colonne granulaire, donner l'expression de chacune des forces s'exerçant sur l'ensemble des blocs de glace inclus dans l'élément de longueur dx et de largeur l .

30. En déduire l'équation différentielle que vérifie la pression $P_x(x)$. On introduira à nouveau une grandeur caractéristique λ et une pression caractéristique P_∞ .

31. Déterminer alors la solution de cette équation différentielle.
Commenter la différence avec l'effet Janssen granulaire.

32. Exprimer la force nécessaire au bateau pour mettre en mouvement l'ensemble de la glace à l'aide du bateau.

33. Représenter graphiquement l'évolution de cette force en fonction de la longueur L de la zone occupée par les blocs de glace.

34. Évaluer numériquement cette force pour une largeur $l = 5 \text{ m}$ et une longueur $L = 30 \text{ m}$. On proposera (en justifiant) des valeurs pour les autres grandeurs intervenant dans l'expression de la force. Commenter le résultat obtenu.

Partie Chimie
Oxydes d'azote

Le sujet comporte plusieurs parties largement indépendantes : une première partie s'intéresse à une analyse orbitale de la complexation du monoxyde d'azote par un métal ; une seconde partie étudie la cinétique de complexation du monoxyde d'azote par une protéine et une troisième partie étudie un réacteur électrochimique pour le traitement des combustibles nucléaires.

Le mono et le dioxyde d'azote (NO et NO_2) sont des polluants atmosphériques importants pour lesquels les normes environnementales sont régulièrement dépassées. Ce sont également des composés présentant un grand nombre d'activités biologiques et physiologiques dont la régulation est cruciale pour le bon fonctionnement du corps humain. Ils peuvent aussi bien être oxydés en ions nitrites (NO_2^-) ou nitrate (NO_3^-) que réduits en ammoniac NH_3 .

3 Complexation du monoxyde d'azote

3.1. Analyse orbitale

Pour la dépollution, une des voies possible passe par la complexation des oxydes d'azote avant de pouvoir les réduire en ammoniac.

35. Dessiner la structure de Lewis du monoxyde d'azote NO et des ions nitrates NO_3^- .

La molécule de monoxyde d'azote peut présenter différents modes de coordination avec des métaux : la géométrie métal/ NO peut être linéaire ou coudée. Cela entraîne des conséquences importantes en terme de réactivité. La figure 6 donne les orbitales moléculaires du monoxyde d'azote calculées à l'aide d'une méthode semi-empirique.

36. Recopier le diagramme énergétique (figure 6) et le remplir avec des électrons afin de pouvoir indiquer la dernière orbitale doublement occupée ainsi que la première orbitale vacante. *Centrer le diagramme afin de laisser de la place à gauche et à droite de ce dernier.*

37. Compléter le diagramme de la question précédente en plaçant qualitativement les niveaux énergétiques des orbitales 2s et 2p pour l'atome d'oxygène et d'azote sans interaction. Justifier. *Seul le placement relatif des différentes orbitales (atomiques et moléculaires) sera évalué.*

38. À l'aide de la figure 6 et de vos connaissances, justifier que l'azote soit le site de coordination préférentiel pour former un complexe avec un centre métallique.

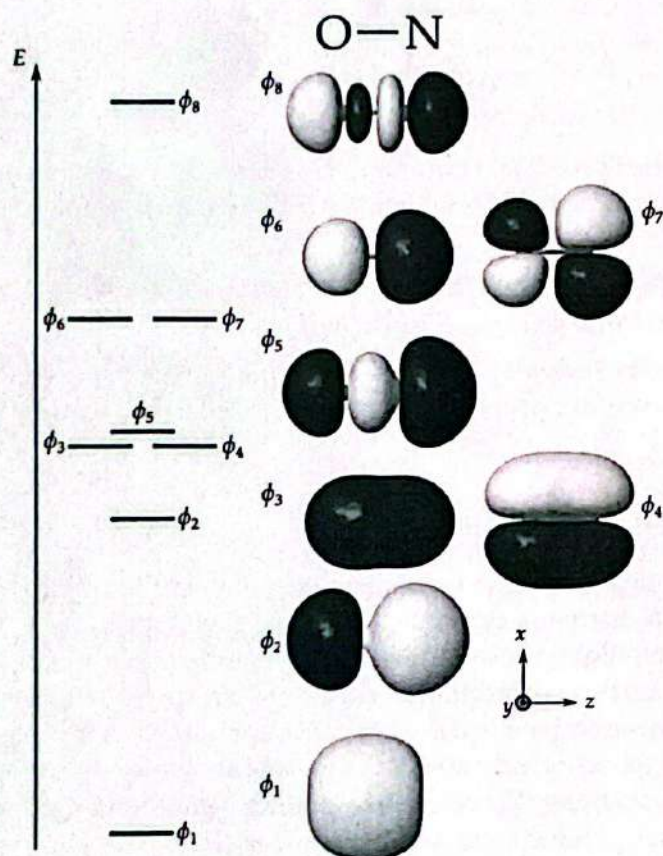


FIGURE 6 – Diagramme énergétique et surfaces d'isodensité pour les différentes orbitales. L'atome d'oxygène est à gauche et celui d'azote à droite. Les images sont tirées du site <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/>. Les deux groupes d'orbitales : ϕ_3 et ϕ_4 , ainsi que ϕ_6 et ϕ_7 , sont identiques à une rotation de 90° autour de l'axe Oz près.

La géométrie linéaire ou coudée de l'enchaînement O-N-M entre le monoxyde d'azote et le fragment métallique ML_n est largement dictée par les interactions possibles entre l'orbitale ϕ_7 du monoxyde d'azote, dans laquelle il y a un unique électron, et les orbitales frontières du fragment métallique que l'on peut assimiler aux orbitales d_{z^2} et d_{xz} du métal (figure 7).

Géométries possibles

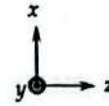
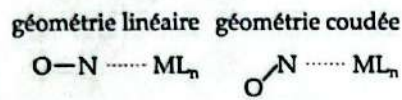


Diagramme énergétique des orbitales frontières dans le fragment ML_n

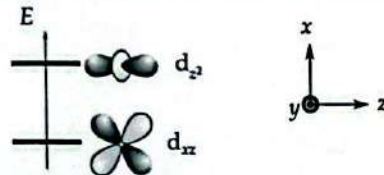
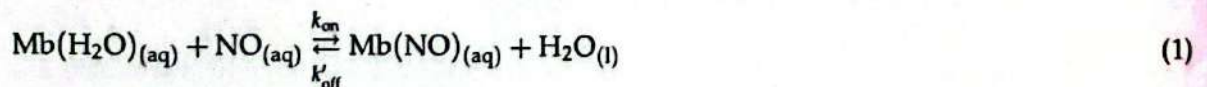


FIGURE 7 – Géométries possibles et orbitales frontières du fragment métallique, le nombre d'électrons sur le fragment métallique dépend du complexe considéré.

39. Pour les deux géométries possibles (linéaire ou coudée), comparer les deux recouvrements : entre ϕ_7 et d_{z^2} d'une part et entre ϕ_7 et d_{xz} d'autre part.
40. En déduire les stratégies à adopter, en terme de positionnement énergétique et de remplissage des orbitales du métal, pour favoriser sélectivement la géométrie linéaire d'une part ou la géométrie coudée d'autre part.

3. 2. Étude cinétique en milieu biologique

Le monoxyde d'azote joue un rôle régulateur extrêmement important avec de nombreuses protéines comportant un site hémique similaire à celui de l'hémoglobine. Il s'agit d'un complexe octaédrique où l'atome métallique est un atome de fer coordonné par 4 atomes d'azote situé sur une porphyrine, le cinquième site de coordination est assuré par un acide aminé de la protéine – comme une histidine. Le sixième et dernier site de coordination peut être occupé soit par une molécule d'eau soit par une molécule de monoxyde d'azote. On note le site hémique étudié « Mb ». La complexation par le monoxyde d'azote en phase aqueuse correspond à l'équation bilan suivante :



où k_{on} et k_{off} sont les constantes cinétiques associées aux réactions correspondantes. Chaque réaction (sens direct et sens indirect) pourra être assimilée à un acte élémentaire. Les expériences sont menées en dégénérescence d'ordre par rapport à NO. Pour la réaction retour, on notera $k_{off} = k'_{off} [H_2O]$, la constante apparente en milieu aqueux.

Pour étudier la cinétique, une des méthodes utilisées est de faire une photolyse flash : on irradie le complexe Mb(NO) avec une impulsion lumineuse qui dissocie le complexe puis on étudie la cinétique de retour à l'équilibre par suivi spectrophotométrique à 409 nm (figure 8).

On note ϵ_N le coefficient d'extinction molaire de Mb(NO) et ϵ_O le coefficient d'extinction molaire de Mb(H_2O). On note c_0 la concentration totale en Mb, quel que soit le ligand : $c_0 = [Mb(H_2O)] + [Mb(NO)]$.

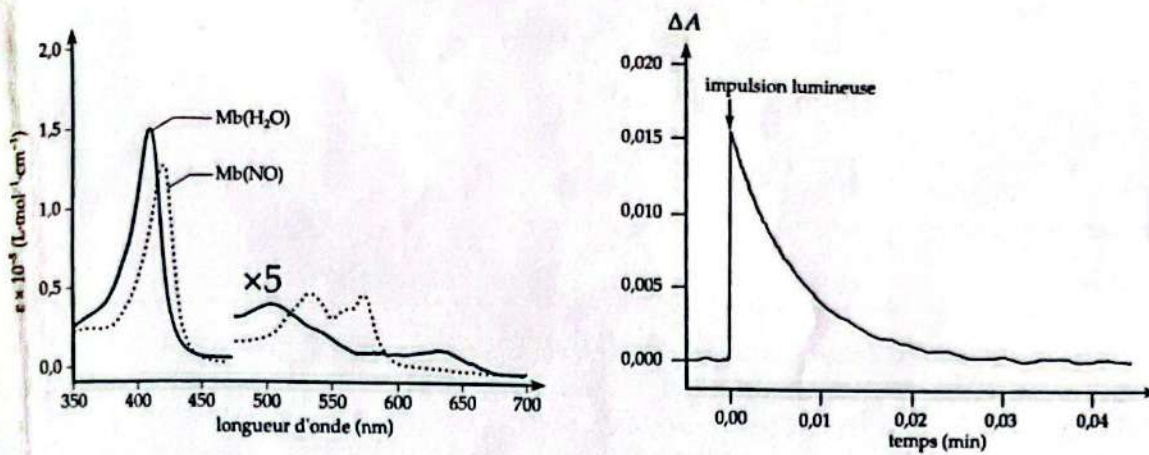


FIGURE 8 – À gauche, absorbance des deux complexes : Mb(H₂O) en trait plein et Mb(NO) en pointillé. À droite, exemple de suivi de la variation d'absorbance $\Delta A = A(t) - A(t < 0)$ à 409 nm, pH = 7,4 pour une concentration en monoxyde d'azote $[NO] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

41. Donner l'expression de l'absorbance $A(t)$ de la solution en fonction de la longueur de la cuve ℓ , des coefficients d'extinction molaire ϵ_O , ϵ_N , la concentration c_0 et $[Mb(NO)](t)$.
42. Montrer que la concentration $[Mb(NO)]$ suit une équation différentielle de la forme :

$$\frac{d [Mb(NO)]}{dt} + k_{\text{obs}} [Mb(NO)] = \beta \tag{2}$$

et donner l'expression de k_{obs} et β en fonction des différentes grandeurs cinétiques, de la concentration en monoxyde d'azote et de c_0 .

43. À partir des résultats de la question précédente, proposer une méthode pour extraire les valeurs de k_{on} et k_{off} à partir d'une série d'expériences de suivi spectrophotométrique.

Les deux constantes de vitesse k_{on} et k_{off} suivent la loi d'Eyring :

$$k_i = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right) \times (c^\circ)^{\Delta n} \tag{3}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, R la constante des gaz parfaits, ΔG_i^\ddagger l'enthalpie libre d'activation molaire associée à la réaction dans le sens i , c° la concentration standard et Δn l'opposé de la somme des coefficients stœchiométriques algébriques – ce terme permet d'avoir une constante de vitesse ayant la bonne dimension en fonction de l'ordre global de la réaction.

44. Expliquer comment il est possible d'avoir accès à l'enthalpie et à l'entropie d'activation associées à ΔG_i^\ddagger , à partir de différentes mesures de k_{on} et k_{off} .

Pour compléter l'étude, les auteurs du laboratoire n° 1 ont également effectué une série de mesure par méthode *stopped-flow*. Ils ont également demandé à un laboratoire n° 2 de confirmer leurs résultats, également par méthode *stopped-flow* ainsi que par une méthode de piégeage. L'ensemble des résultats est donné dans le tableau 1.

- La méthode *stopped-flow* est analogue au suivi spectrophotométrique : elle passe également par la détermination de k_{obs} pour ensuite avoir accès à k_{on} et k_{off} par régression linéaire ;
- la méthode de piégeage détermine directement la vitesse d'hydrolyse de Mb(NO) en formant de manière rapide et irréversible un complexe très stable avec le monoxyde d'azote formé par hydrolyse. Cette méthode effectue donc une mesure directe de k_{off} sans pouvoir mesurer k_{on} .

Méthode	Laboratoire	$\Delta H_{\text{on}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{on}}^\ddagger$	$\Delta H_{\text{off}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{off}}^\ddagger$	$\Delta V_{\text{on}}^\ddagger$	$\Delta V_{\text{off}}^\ddagger$
Suivi spectrophotométrique	n° 1	63 ± 2	55 ± 8	68 ± 4	14 ± 13	$19,6 \pm 5,7$	$18,5 \pm 3,2$
Méthode <i>stopped-flow</i>	n° 1	63 ± 4	54 ± 14	65 ± 5	3 ± 16	$21,3 \pm 0,3$	$16,3 \pm 1,3$
Méthode <i>stopped-flow</i>	n° 2	71 ± 2	82 ± 7	83 ± 2	62 ± 8		
Piégeage	n° 2			78 ± 2	46 ± 7		20 ± 1

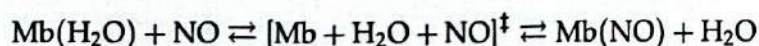
TABLEAU 1 – Grandeurs d'activation trouvées par différentes méthodes ainsi que leurs incertitudes-types. Les enthalpies d'activation sont données en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, les entropies d'activation sont données en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et les volumes d'activation sont donnés en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les mesures sont issues de deux laboratoires différents, seule la nature de la solution tampon utilisée était différente dans chaque laboratoire.

45. Commenter l'accord entre les valeurs obtenues par le laboratoire 1 pour les deux méthodes qu'il a utilisées.
46. Calculer l'écart normalisé entre les mesures effectuées par les deux laboratoires pour $\Delta H_{\text{off}}^\ddagger$ avec la méthode *stopped-flow*. On pourra se contenter d'exprimer le résultat sous la forme d'une fraction dont on pourra donner un minorant entier. Justifier que les valeurs de $\Delta H_{\text{off}}^\ddagger$ sont incohérentes puis proposer une explication.

On admettra que la conclusion sur $\Delta H_{\text{off}}^\ddagger$ est identique pour $\Delta S_{\text{off}}^\ddagger$ et que le même raisonnement sur les grandeurs d'activation issues de « k_{on} » montre qu'elles sont pour leur part cohérentes entre elles

47. Justifier l'intérêt d'avoir utilisé trois méthodes différentes pour mesurer les mêmes grandeurs.
48. En admettant que les grandeurs d'activations $\Delta_r X^\ddagger$ ont les mêmes différentielles que les fonctions d'état correspondantes $\Delta_r X$ ($X = U, G, H$, etc), montrer que la mesure des constantes de vitesse à température fixée mais à différentes pressions permet de remonter au volume d'activation $\Delta_r V^\ddagger$, en le supposant indépendant de la pression. Le volume d'activation correspond au volume molaire du complexe activé moins le volume molaire des réactifs.

Mécanisme 1



Mécanisme 2

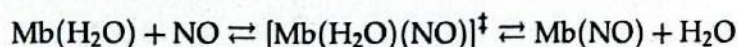


FIGURE 9 – Mécanismes réactionnels limites possibles pour l'échange de ligand.

49. Il est possible de proposer deux mécanismes limites différents donnés figure 9. Donner le plus probable et justifier.
50. À l'aide des données du tableau 1, dessiner le profil réactionnel en volume pour la réaction d'échange de ligand. En déduire le $\Delta_r V$ dans le sens direct de la réaction donnée équation (1). Pour cela, tracer le volume en ordonnée et placer le complexe activé, ainsi que $\text{Mb}(\text{H}_2\text{O}) + \text{NO}$ et $\text{Mb}(\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$.
51. Sachant que le volume molaire d'une molécule d'eau vaut $13,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, expliquer en quoi les résultats expérimentaux du tableau 1 peuvent sembler surprenants, puis proposer un moyen de rationaliser les observations expérimentales.

4 Retraitement de combustible nucléaire

Pour le recyclage des combustibles nucléaires, il est nécessaire de séparer les différents composés formés – en particulier l'uranium et le plutonium. Le nitrate d'uranyle, de formule $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ étant soluble en phase organique, il est possible de le former en présence d'acide nitrique puis de le séparer par extraction liquide-liquide.

4.1. Réduction électrochimique du nitrate d'uranyle

L'uranium(IV) est capable de réduire le plutonium(IV) en plutonium(III) ce qui permet ensuite de plus facilement le retraiter. L'utilisation d'un sel d'uranium, espèce déjà présente dans le combustible, évite l'ajout de nouvelles espèces dans le milieu. Pour générer des ions uranium (IV) il est possible de partir du nitrate d'uranyle obtenu par extraction puis de procéder à une réduction par voie chimique, photochimique, ou électrochimique. On s'intéresse ici à cette dernière possibilité.

En pratique, lors du tracé d'une courbe courant/tension pour une solution désoxygénée, contenant $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide nitrique (HNO_3), $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'hydrazine (N_2H_4) et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, on observe une vague de réduction présentant un palier de diffusion entre $0,00 \text{ V/ESH}$ et $-0,150 \text{ V/ESH}$. Cette vague de réduction correspond à un unique électron échangé et est caractéristique d'un système rapide.

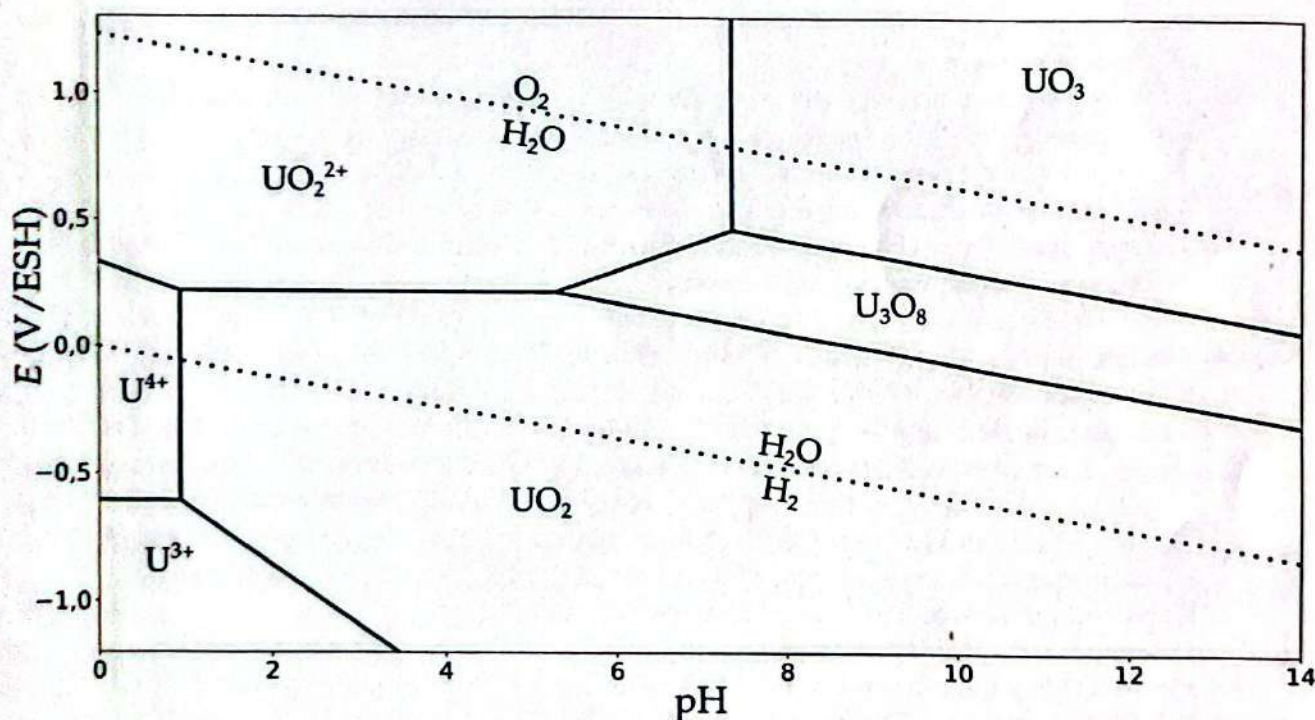


FIGURE 10 – Diagramme potentiel-pH pour l'uranium à 298,15 K. La concentration de trace est égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les droites correspondant au deux couples de l'eau sont également fournies.

52. Proposer une structure pour l'intermédiaire « Int » formé par réduction de la solution de nitrate d'uranyl vers $0,0 \text{ V/ESH}$ compatible avec les observations expérimentales. Cet intermédiaire est de la forme $\text{U}_x\text{O}_y^{z+}$ avec (x, y) un couple d'entiers positifs ou nuls.

En pratique l'espèce « Int » formée n'est pas stable. Le diagramme potentiel-pH de l'uranium est donné figure 10.

53. À l'aide de la figure 10, montrer que l'intermédiaire « Int » évolue spontanément et permet, entre autres, l'obtention d'uranium(IV). Donner l'équation bilan de la réaction modélisant cette évolution.

4. 2. Réacteur électrochimique modèle

Pour éviter d'avoir à travailler avec des solutions radioactives, il est possible d'étudier l'électro-extraction du cuivre par électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre comme modèle pour la réduction du nitrate d'uranyle.

Dans cette partie, on appellera migration le déplacement d'une particule chargée sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène est responsable du comportement résistif des solutions ioniques.

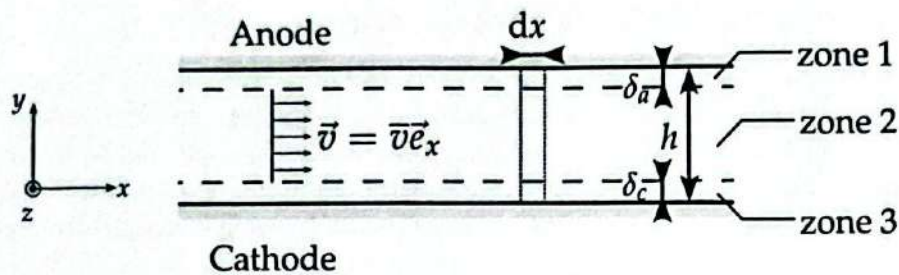


FIGURE 11 – Réacteur électrochimique et sa modélisation.

Dans ce modèle :

- La solution électrolysée est une solution de sulfate de cuivre acidifiée par de l'acide sulfurique.
- On considère que l'acide sulfurique est un diacide fort et toutes les espèces solubles sont totalement dissociées.
- L'électrolyse est effectuée dans un réacteur électrochimique formé par deux plaques de largeur ℓ et séparées d'une distance h . On applique une différence de potentiel U entre les deux électrodes, elle est constante et ne dépend donc ni de x ni de z .
- Il est possible de séparer le réacteur en trois zones distinctes :
 - deux zones (zones 1 et 3), chacune à proximité des électrodes, dans lesquelles les ions se déplacent uniquement par diffusion et par migration, toujours selon y .
 - une zone centrale (zone 2) dans laquelle l'écoulement correspond à un écoulement de type réacteur piston selon x : les tranches de fluides avancent uniformément selon Ox avec une vitesse $\vec{v} = \bar{v}\vec{e}_x$. Il y a également migration selon la direction Oy .
 - La densité de courant surfacique $j = i/A$ où i est le courant et A la surface de l'électrode (en $A \cdot m^{-2}$) est conservée dans la direction y et est donc uniquement une fonction de x : $j(x,y) = j(x)$. Cela veut également dire que le courant d'oxydation et de réduction aux électrodes sont égaux en valeur absolue. Par convention, la grandeur $j(x)$ est égale à la densité surfacique de courant d'oxydation et est donc positive par définition.

L'épaisseur des zones 1 et 2 est négligeable devant h : $\delta_a, \delta_c \ll h$

- Les rendements faradiques anodiques et cathodiques sont égaux à 1 et il y a donc une unique réaction d'oxydo-réduction par électrode : la réduction des ions cuivre(II) à la cathode et l'oxydation de l'eau à l'anode.
- Sur les électrodes utilisées : le couple du cuivre est rapide, le surpotentiel d'oxydation de l'eau vaut 0,3 V et le couple $H_2O(l)/H_2(g)$ est lent.
- On considère une transformation isotherme à 298,15 K, sans variation du débit volumique et en régime permanent.

Toutes les concentrations C_i , des espèces i seront notées :

- C_i^a à l'anode (en $y = h$);
- C_i^c à la cathode (en $y = 0$);
- C_i^r dans le cœur du réacteur.

À l'entrée du réacteur (en $x = 0$), on a :

- $C_{Cu^{2+}}^r(x = 0) = 100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,
- $C_{H^+}^r(x = 0) = 2000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,
- $C_{SO_4^{2-}}^r(x = 0) = 1100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

54. Tracer l'allure de la courbe courant/tension pour la solution en entrée du réacteur. On prendra un potentiel compris entre 0 et 2 V/ESH. Indiquer les réactions observées et le potentiel correspondant au pied de chaque vague d'oxydo-réduction.
55. En déduire la tension U minimale à appliquer et indiquer qualitativement la ou les différences qui seraient observables si on traçait la courbe équivalente à celle tracée question 54 en sortie du réacteur. Pour répondre, il est possible de superposer une nouvelle courbe à celle tracée question 54.
56. À l'aide d'un bilan de matière sur un volume $V = dx \times h \times \ell$ portant sur les ions cuivre (II), montrer que la concentration en cuivre suit une équation différentielle de la forme :

$$\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dx} + \alpha \times j(x) = 0 \quad (4)$$

où α est une grandeur dont on donnera l'expression en fonction de la hauteur h , la constante de faraday F , et la vitesse moyenne \bar{v} .

La fonction $j(x)$ est une fonction complexe qui dépend implicitement des valeurs des différentes concentrations dans le cœur du réacteur, à l'anode et à la cathode des trois ions.

57. Montrer que si la tension U aux bornes de l'électrolyseur est suffisamment élevée, l'équation (4) se résume à une équation différentielle d'ordre 1 et que le réacteur électrochimique est donc équivalent à un réacteur piston « uniquement chimique » dans lequel a lieu une réaction ayant une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions cuivre.

On cherche maintenant à voir quelles sont les équations à résoudre pour trouver la valeur de $j(x)$. Pour cela, il faut déterminer la différence de potentiel dans les trois zones du réacteur (U_{z1} , U_{z2} , U_{z3}) ainsi qu'à l'interface métal/solution à chaque électrode (U_{ma} à l'anode et U_{mc} à la cathode). Toutes ces grandeurs sont des fonctions de $j(x)$ et des trois concentrations en trois endroits : à l'anode, à la cathode et dans la zone centrale. On doit ensuite résoudre le système en fixant la concentration $C_{\text{Cu}^{2+}}^r(x)$ de manière à avoir :

$$U_{ma}(x) + U_{z1}(x) + U_{z2}(x) + U_{z3}(x) + U_{mc}(x) = U \quad (5)$$

58. Donner une relation simple entre les concentrations des trois ions qui soit valable aux trois endroits suivants : à l'anode, à la cathode et dans la zone centrale du réacteur (zone 2, figure 11).

Dans la zone centrale (zone 2, figure 11), la solution adopte un comportement purement résistif et suit donc la loi d'ohm locale – comme un conducteur métallique.

59. Montrer que la différence de potentiel dans la zone centrale $U_{z2}(x)$ peut s'exprimer en fonction de $j(x)$, h , des concentrations dans le cœur du réacteur et des conductivités molaires ioniques des trois ions.
60. En déduire comment minimiser autant que possible U_{z2} .

Un bilan de matière pour les trois ions dans les zones 1 et 3 sur l'axe y (figure 4) permet d'avoir :

- deux nouvelles équations reliant les concentrations aux électrodes aux concentrations dans la zone centrale et la densité de courant $j(x)$;
- deux autres équations reliant les concentrations aux électrodes à celles dans la zone centrale;
- une expression pour chacune des grandeurs U_{z1} et U_{z3} en fonction des différentes concentrations.

De plus, un bilan de matière sur les ions sulfate le long du réacteur permet également de montrer que :

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^r(x) = C_{\text{SO}_4^{2-}}^r(x=0) \quad (6)$$

61. Montrer que si en plus des différentes équations précédemment obtenues, on fixe la valeur de $C_{\text{Cu}^{2+}}^r$ et qu'on dispose des courbes courant/tension pour toutes les compositions possibles du système alors le modèle est suffisant pour déterminer la valeur de $j(x)$. On attend ici uniquement de prouver la faisabilité du calcul de $j(x)$.

Les résultats correspondants à la résolution de ce modèle sont donnés figure 12 pour différents temps de passage et à différentes tensions appliquées. On rappelle que le temps de passage est lié à la position x : $\tau = x/\bar{v}$.

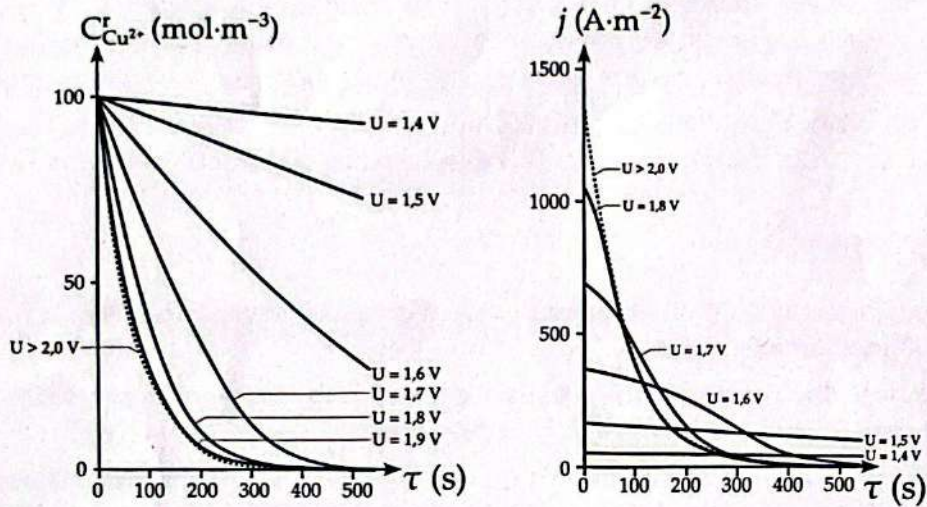


FIGURE 12 – Évolution de la concentration en l'espèce réductible (Cu^{2+}) au sein du réacteur dans la zone centrale en fonction du temps de passage et pour différentes tension U appliquées aux bornes du réacteur électrochimique.

62. Justifier que les résultats du modèle indiquent que lorsque la tension appliquée aux bornes du réacteur électrochimique est faible, il se comporte comme un réacteur piston siège d'une unique réaction chimique de la forme $A \rightarrow B$ d'ordre zéro.

Données

- à 298,15 K : $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$;
- $\log(2) = 0,3$

	$\text{N}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{HNO}_2(\text{aq})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$
E°	-0,350	0,93	0,34	1,23	0,00

TABLEAU 2 – Potentiels standard à 298,15 K exprimés en V/ESH.

*** Fin du sujet ***