

Partie I- Le zirconium métallique (extrait de CCINP 2024)

I.1-Atomistique

Du fait de sa forte résistance à la corrosion, le zirconium métallique est employé dans l'industrie chimique utilisant des agents corrosifs. Il sert également dans les revêtements des moteurs à réaction ou en tant qu'élément d'alliages aux caractéristiques mécaniques améliorées. En raison de ses propriétés qu'il conserve à température élevée et couplé à sa faible absorption des neutrons, le zirconium est aussi utilisé dans la construction de réacteurs nucléaires fonctionnant à une température pouvant atteindre 400°C.

Q1. Énoncer explicitement et en les nommant, les règles de construction de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

Q2. Écrire la configuration électronique du zirconium dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes du zirconium.

Q3. Déterminer le numéro atomique de l'hafnium, de symbole Hf, situé dans la même colonne de la classification périodique que le zirconium et à la période suivante. Justifier.

I.2-Hydrure de zirconium ZrH_x

Le dihydrogène H_2 constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage, problématique, peut être toutefois envisagé sous forme atomique au sein de divers matériaux : métaux et alliages par exemple. Ainsi, l'action directe du dihydrogène H_2 sur le zirconium métallique engendre un hydrure, de formule ZrH_x , avec x entier naturel à déterminer. La structure cristalline du zirconium métallique est de type cubique faces centrées (CFC). Dans la structure cristalline de l'hydrure ZrH_x , les atomes d'hydrogène H s'insèrent dans des sites interstitiels du réseau CFC du zirconium métallique.

Q4. Quelle est la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium ZrH_x à partir de dihydrogène et de zirconium métallique ? Justifier.

Q5. Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Situer explicitement les centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

On note r_O et r_T le rayon d'un atome assimilé à une sphère, et $r(Zr)$ le rayon du zirconium métallique. Les indices O et T représentant respectivement les sites octaédriques et tétraédriques, dans lesquels peuvent s'insérer l'atome sans déformation du réseau CFC du zirconium métallique.

Q6. Déterminer les rapports $r_O/r(Zr)$ et $r_T/r(Zr)$.

Les atomes d'hydrogène H se situent dans la totalité des sites interstitiels tétraédriques, l'occupation de ces sites assurant à l'hydrure de zirconium ZrH_x une meilleure cohésion.

Q7. En déduire la formule brute de l'hydrure ZrH_x .

L'aptitude au stockage du dihydrogène par un métal, noté Mét, s'exprime par sa capacité volumique d'absorption, notée $C_{va}(Mét)$. Celle-ci est définie comme le rapport $\frac{m(H)}{V}$, avec $m(H)$ la masse d'atomes d'hydrogène H absorbés dans la maille conventionnelle du métal Mét et V le volume de la maille conventionnelle du métal Mét pur.

Q8. Exprimer la capacité volumique d'absorption $C_{va}(Zr)$ du zirconium métallique, en fonction de la masse molaire de l'hydrogène $M(H)$ et du rayon du zirconium métallique $r(Zr)$.

I.3 -Étude de la liaison zirconium- dihydrogène

Afin d'interpréter la rupture de la liaison H-H, lors de la formation de l'hydrure ZrH_x , l'interaction entre le zirconium métallique et le dihydrogène H_2 est modélisée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires (OM). Pour simplifier, la surface du métal est réduite à un seul atome métallique de zirconium. Cet atome est positionné à l'origine d'un repère orthonormé Oxyz. L'approche du dihydrogène H_2 , représentée figure 1, se fait selon l'axe Oz, les 2 atomes d'hydrogène demeurant dans un plan parallèle au plan Oxy. L'axe internucléaire de la liaison H-H est choisi parallèle à l'axe Oy et perpendiculaire à l'axe Oz.

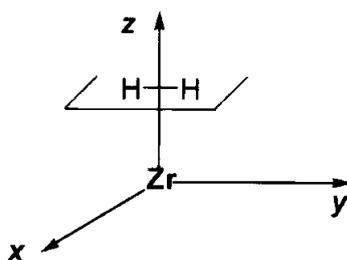


Figure 1-Approche du dihydrogène H_2

Pour cette étude, seules les orbitales atomiques (OA) d de valence du zirconium sont prises en compte. Leur allure est indiquée en fin de problème. Les valeurs d'énergie des OM du dihydrogène H_2 et des OA d de valence du zirconium sont également fournies.

Q9. Représenter le diagramme énergétique des OM du dihydrogène H_2 et associer à chaque niveau d'énergie la représentation conventionnelle de l'OM correspondante. Préciser le caractère liant, non-liant ou anti-liant de ces OM, ainsi que leur symétrie σ ou π .

Q10. Rappeler les deux conditions d'interaction entre deux orbitales. Identifier les OA d de valence du zirconium pouvant interagir avec les OM de H_2 .

Q11. Montrer, à l'aide de la représentation de deux diagrammes énergétiques distincts, que deux transferts d'électrons sont possibles: $H_2 \rightarrow Zr$ (donation) et $Zr \rightarrow H_2$ (rétrodonation). Que dire alors de la liaison H-H lorsque le dihydrogène se lie au zirconium métallique ? Justifier.

Données relatives au problème 1

Données d'atomistique

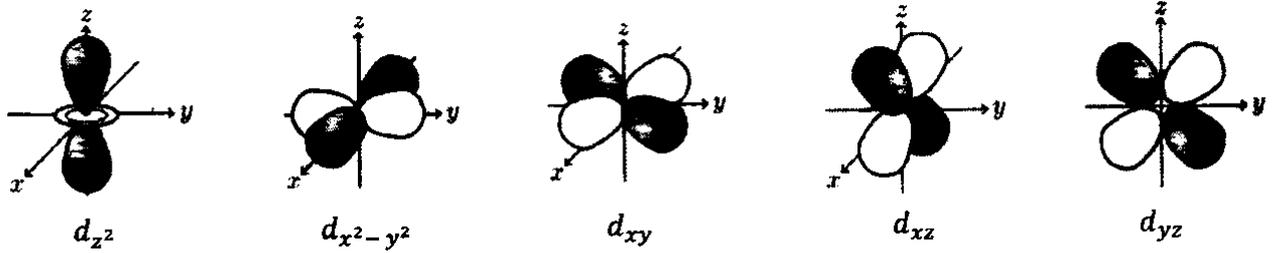
Élément	Numéro atomique
H	1
Zr	40

Valeurs d'énergie des OM de H_2 et des OA d de valence du Zr

Énergie des OM du dihydrogène H_2	-18 eV	4,2 eV
-------------------------------------	--------	--------

Énergie des OA d de valence du zirconium	-8,3 eV	
--	---------	--

Représentation conventionnelle des orbitales atomiques d



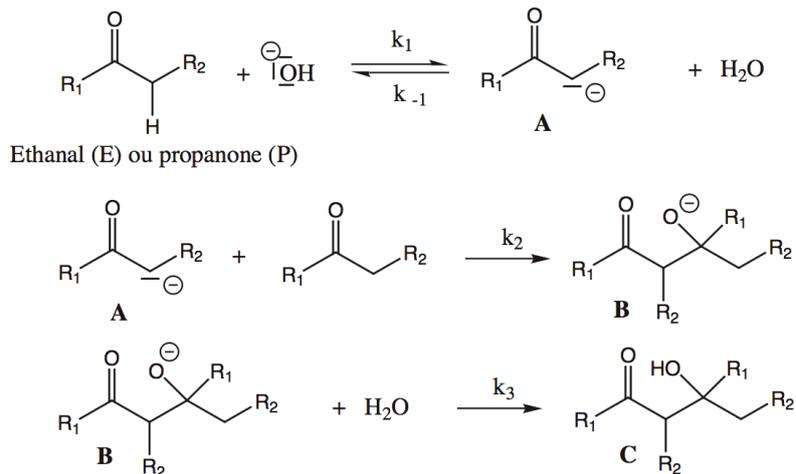
Partie 2 : cinétique

La réaction entre l'éthanal et la propanone en milieu basique conduit à la formation d'un produit A (C₅H₁₀O₂) dont le spectre RMN présente l'allure suivante :

$\delta = 1,2$ ppm, 3H, doublet – $\delta = 2,4$ ppm, 2H, doublet – $\delta = 4$ ppm, 1H, multiplet – $\delta = 2,2$ ppm, 3H, singlet – $\delta = 2,6$ ppm, 1H, singlet élargi

1. Donner la structure et le nom du composé A. Quelle est la multiplicité du signal à 4 ppm ?

La condensation d'un dérivé carbonylé sur lui-même suit le mécanisme suivant :



2. Compléter le mécanisme (avec flèches et doublets non liants) et donner la structure du composé C obtenu dans le cas de l'éthanal et de la propanone.

La condensation de l'éthanal (E) sur lui-même suit une loi de vitesse : $v = k_E[E][\text{HO}^-]$

La condensation de la propanone (P) sur elle-même suit une loi de vitesse : $v = k_P[P]^2[\text{HO}^-]$ avec :

$$k_E = 6,6 \text{ min}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_P = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$[E]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[P]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

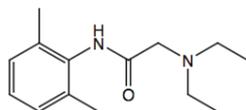
$$[\text{HO}^-]_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Déterminer le temps au bout duquel 5 % de chaque dérivé carbonylé est consommé.

4. En étudiant le mécanisme de la réaction, justifier les ordres partiels des réactions. On admettra que les aldéhydes sont plus électrophiles que les cétones.

Partie 3 : Solutions aqueuses

La lidocaïne est un anesthésique local dont la structure est donnée ci-dessous.



La lidocaïne est une base faible de constante d'acidité : $pK_a = 7,5$

1. Représenter l'acide conjugué de la lidocaïne
2. Tracer le diagramme de distribution des deux espèces acido-basique de la lidocaïne, à l'aide d'un programme en python. La réponse comprendra une présentation théorique ainsi que le programme python, correctement légendé, imprimé avec les courbes.