

Concours MP 2009

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- On supposera que les volumes molaires des liquides sont indépendants de la pression et de la température..

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- $\ln$: logarithme népérien.
- $\log_{10}$: logarithme à base 10.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) : vanadium $M_v = 50,9$ et zirconium $M_{Zr} = 91,2$.
- Masse volumique de l'argent solide : $\rho = 10,55 \text{ g.cm}^{-3}$.

Partie IV : diagramme de Pourbaix

On considère le diagramme de Pourbaix simplifié du vanadium représenté sur la figure ci-dessous :

IV-1) Attribuer sur la figure ci-dessous les domaines numérotés de 1 à 7 aux espèces suivantes :

$V(s)$, V^{2+} , V^{3+} , $(VO)^{2+}$, $(VO_2)^+$, $V_2O_2(s)$, $V_2O_3(s)$

Spèce	$nO(V)$	Spèces	$nO(V)$		
$V(s)$	0	$(VO_2)^+$	I	= D	$(VO_2)^+ (1)$
V^{2+}	+II	$V_2O_2(s)$	II		$(VO)^{2+} (2)$
V^{3+}	III	$V_2O_3(s)$	III		$V^{3+} (3)$ $V_2O_3(s)$ (4)
$(VO)^{2+}$	IV				$V^{2+} (5)$ $V_2O_2(s)$ (6)
					$(7) V(s)$

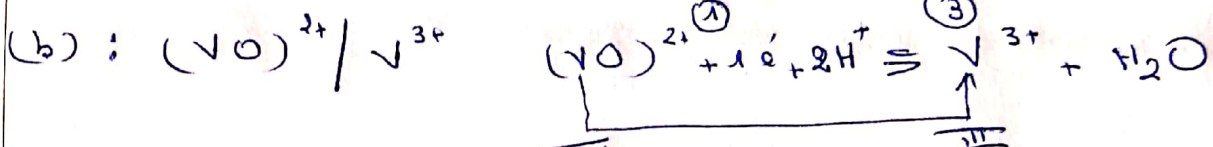
$pH (OH^-)$

IV-2) Désigner sur la figure les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité

IV-3) Etablir l'expression des équations des courbes frontière notées (a), (b), (c) pour une concentration des espèces en solution C_{tra} .



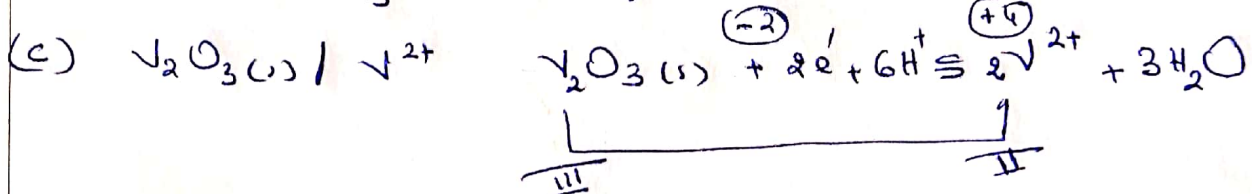
$$E_a = E_a^0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[V^{2+}]} \Rightarrow E_a = E_a^0 + 0,03 \log C$$



$$E_b = E_b^0 - \frac{0,06}{1} \log \frac{[V^{3+}]}{[(VO)^{2+}][H^+]^2}$$

- a la frontière : $[V^{3+}] = [(VO)^{2+}] = C/2$ dmc

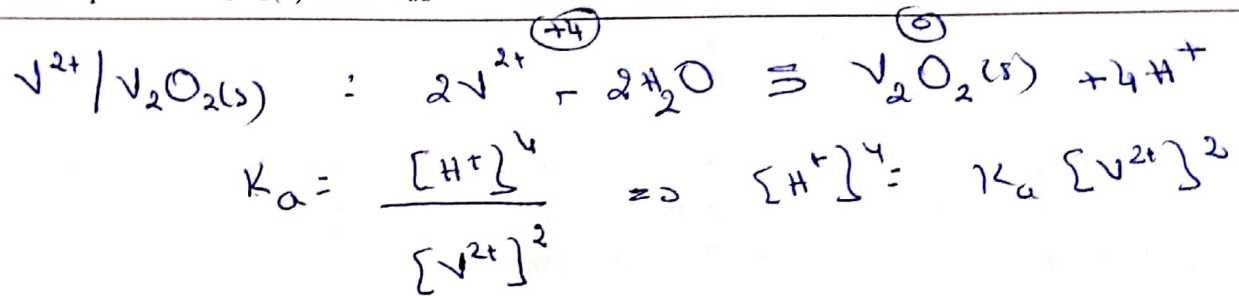
$$E_b = E_b^0 + 0,06 \log [H^+]^2 = E_b^0 - 0,12 pH$$



$$E_c = E_c^0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[V^{2+}]^2}{[H^+]^6} \Rightarrow$$

$$E_c = E_c^0 - 0,06 \log C - 0,18 pH$$

IV-4) Trouver l'expression du pH de formation d'une mole de $V_2O_2(s)$ en fonction de K_a du couple acido-basique $V^{2+}/V_2O_2(s)$ et de C_{tra} .

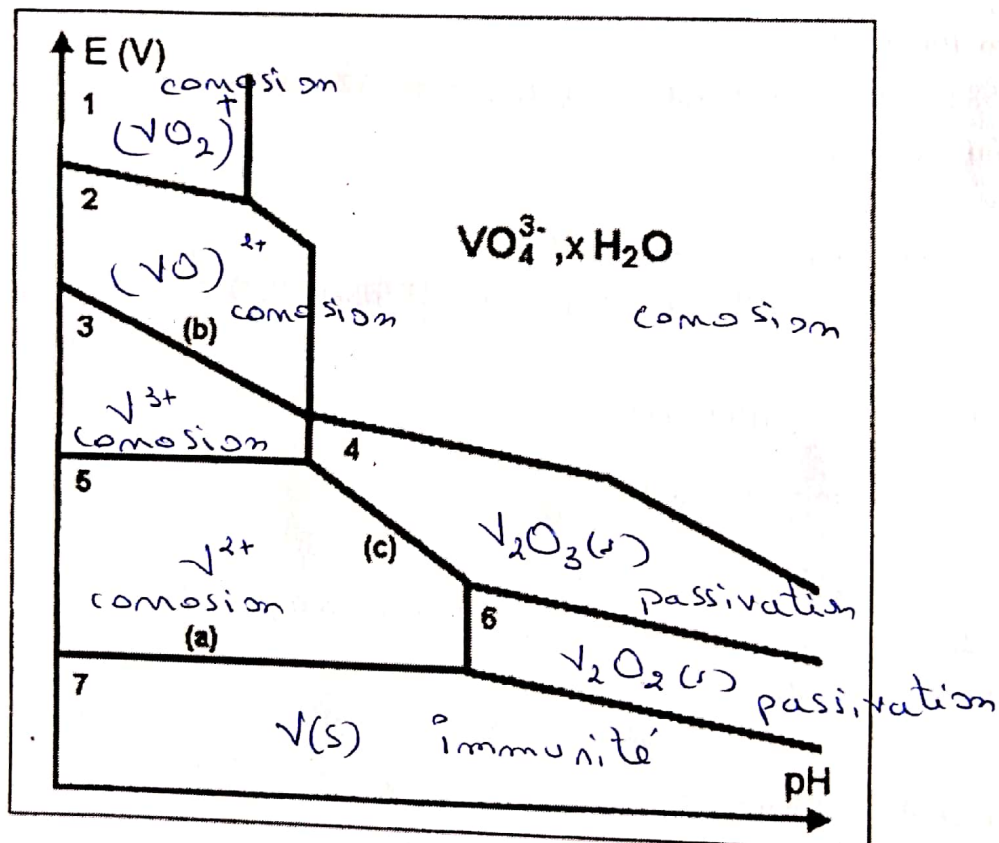


$$-4 \log [H^+] = -\log K_a - 2 \log [V^{2+}]$$

$$4 pH = pK_a - 2 \log C \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{4} (pK_a - 2 \log C)$$

Annexe : Diagramme de Pourbaix simplifié du vanadium



Concours MP 2017

- Les gaz sont supposés parfaits et Les mélanges liquides sont supposés idéaux.

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- X_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

Masses molaire (g.mol^{-1}) :

Cérium (Ce) = 140,12 ; Rubidium (Rb) = 85,47 ; Brome (Br) = 80,00 ; Cuivre (Cu) = 63,55.

Le numéro atomique Z :

Cérium = 58 ; Brome = 35 ; Krypton = 36 ; Rubidium = 37 ; Sodium = 11

Rayons ioniques (pm) :

Br^+ : 196 et Cu^+ : 50.

Potentiel standard redox à 298K et à pH = 0 :

$\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}_{(\text{sd})}$: -2,34 V ; $\text{Ce}(\text{OH})_{3(\text{sd})} / \text{Ce}_{(\text{sd})}$: -1,94 V ; $\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$ = 0,00 V

À 298K,

- $\mu_{\text{Br}_2}^{\text{liq}} - \mu_{\text{Br}_2}^{\text{vap}} = -3010 \text{ J.mol}^{-1}$
- $S_m^{\text{liq}}(\text{Br}_2) = 152,2 \text{ J.K}^{-1}, \text{mol}^{-1}$
- $S_m^{\text{vap}}(\text{Br}_2) = 245,5 \text{ J.K}^{-1}, \text{mol}^{-1}$
- Produit de solubilité de $(\text{Ce}(\text{OH})_{3(\text{sd})})$: $K_s = 1,99 \times 10^{-22}$
- Produit ionique de l'eau : $K_c = 10^{-14}$

Conversions

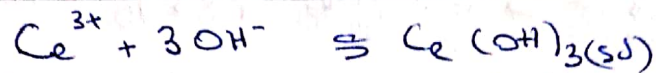
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$T(\text{K}) = 0(^{\circ}\text{C}) + 273$$

IV. Electrochimie

L'hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd})$ est très peu soluble dans l'eau.

1) Calculer la concentration des ions Ce^{3+} dans une solution saturée en $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd})$ à 298 K.



<solubilité>

$K_s = [\text{Ce}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ on a l'équilibre de saturation
on a $[\text{Ce}^{3+}] = \frac{1}{3}[\text{OH}^-]$ donc $K_s = [\text{Ce}^{3+}](3[\text{Ce}^{3+}])^3$

$$\Rightarrow K_s = 27 [\text{Ce}^{3+}]^4 \Rightarrow [\text{Ce}^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,99 \cdot 10^{-22}}{27}} = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

2) Donner l'expression du pH de la solution saturée en $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd})$ et calculer sa valeur.

$$K_s = [\text{Ce}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = [\text{Ce}^{3+}] \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} \Rightarrow$$

$$[\text{H}^+]^3 = [\text{Ce}^{3+}] \frac{K_e^3}{K_s} \Rightarrow -3 \log [\text{H}^+] = -\log [\text{Ce}^{3+}] - 3 \log K_e + \log K_s \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \frac{1}{3} (-\log [\text{Ce}^{3+}] + 3 \text{p}K_e - \text{p}K_s) = \frac{1}{3} (-\log (1,65 \cdot 10^{-6}) + 3 \times 14 + \log (1,99 \cdot 10^{-22})) = 8,69$$

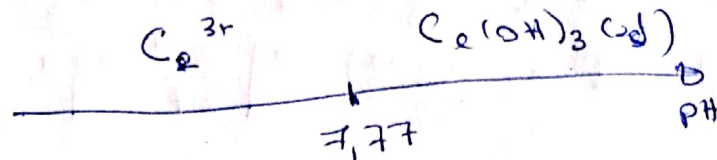
3) Peut-on préparer une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en Ce^{3+} à pH = 4 ?

$$\text{Calculons } [\text{Ce}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-3} \times (10^{-10})^3 = 10^{-33}$$

or $10^{-33} < K_s$ on est loin de la saturation donc il est possible de préparer cette solution.

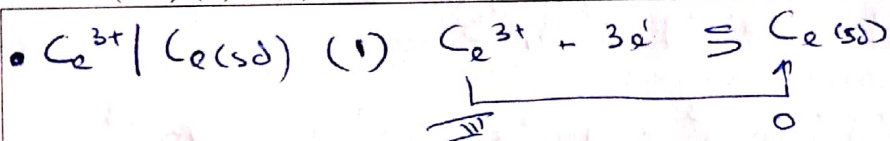
4) Représenter sur un axe de pH, le domaine de précipitation des ions Ce^{3+} , de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd})$.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{3} \left(-\log[\text{Ce}^{3+}] + 3 \text{p}K_e - \text{p}K_s \right) \quad (\text{voir 2}) \\ &= \frac{1}{3} \left(-\log 10^{-3} + 3 \times 14 + \log(1,99 \cdot 10^{-22}) \right) \\ &= 7,77 \end{aligned}$$

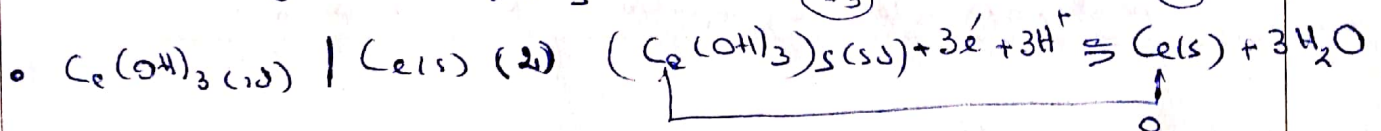


5) Diagramme E-pH du cérium

5-a) Donner les expressions numériques des potentiels redox relatifs aux couples $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}(\text{sd})$ et $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd})/\text{Ce}(\text{sd})$ dans le cas où la concentration molaire en Ce^{3+} est égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



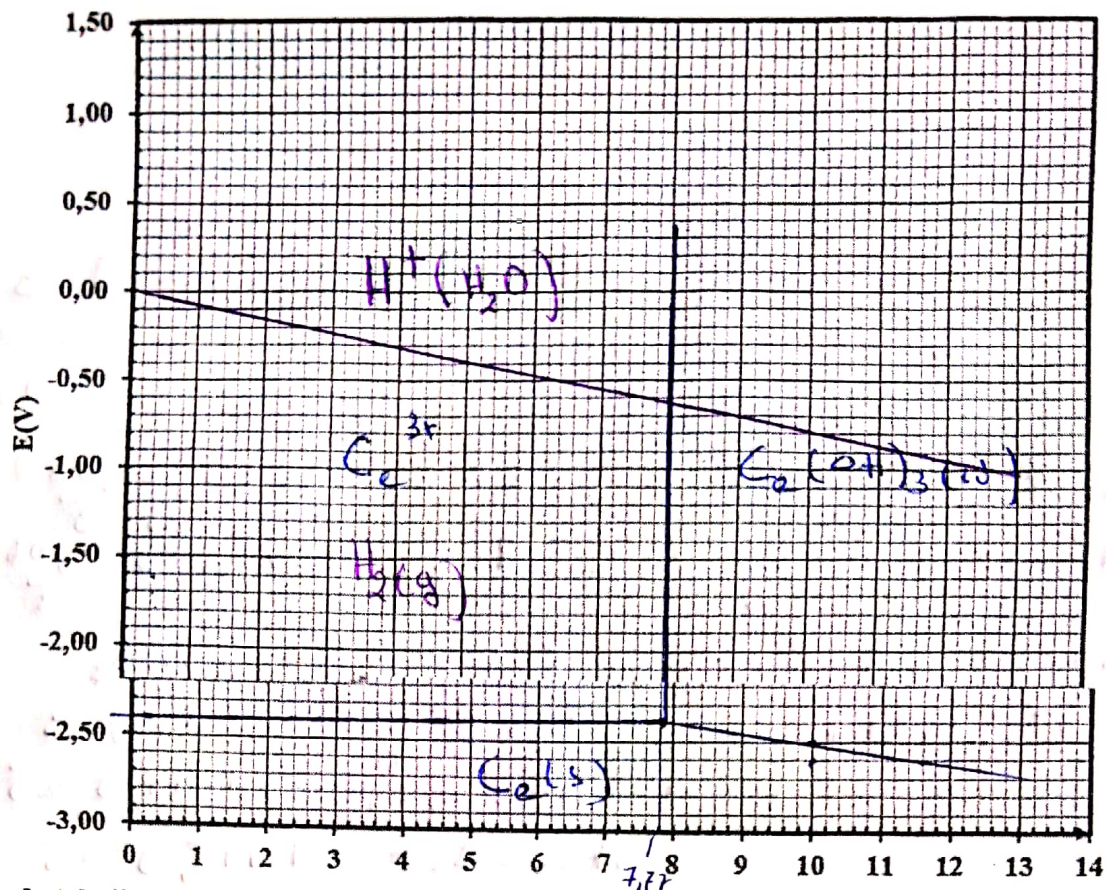
$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0,06}{3} \log \frac{1}{[\text{Ce}^{3+}]} = -2,34 + 0,02 \log 10^{-3} = -2,4 \text{ V}$$



$$E_2 = E_2^\circ - \frac{0,06}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^3} = E_2^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_2 = -1,94 - 0,06 \text{ pH}$$

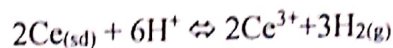
5-b) Tracer le diagramme potentiel-pH (E-pH) du cérium pour la concentration de trace $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



5-c) Indiquer sur le diagramme les formes prédominantes dans les différents domaines.

A répondre sur le diagramme.

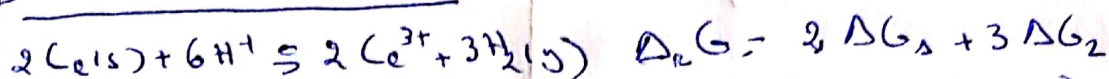
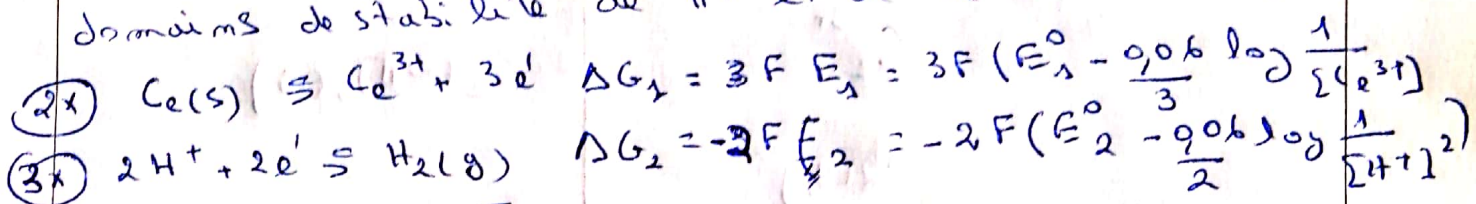
6) On se propose d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur le cérium selon la réaction :



Considérons un système constitué d'une plaque de cérium trempant dans une solution d'acide chlorhydrique.

6-a) Donner l'expression puis calculer la valeur de l'affinité chimique du système quand $\text{pH} = 5$, $[\text{Ce}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et la pression partielle de H_2 ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$).

En positionnant le couple $(\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)})$ sur le diagramme de Pourbaix du cérium on peut constater que 2 domaines de stabilité de H^+ et de Ce^{3+} sont disjoints



$\Delta_r G = 6F (-2,34 + 0,02 \log 10^{-3}) - 6F (0 - 0,06 \times 5) =$

6-b) Conclure $6F (-2,34 - 0,06 + 0,3) = -1215,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

$A = -\Delta_r G = 1215,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

L'affinité est positive $\Rightarrow$ la réaction est spontanée dans le sens direct $\Rightarrow$ l'attaque du cérium par l'acide est thermodynamiquement possible