

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.
- Log10 : 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 :

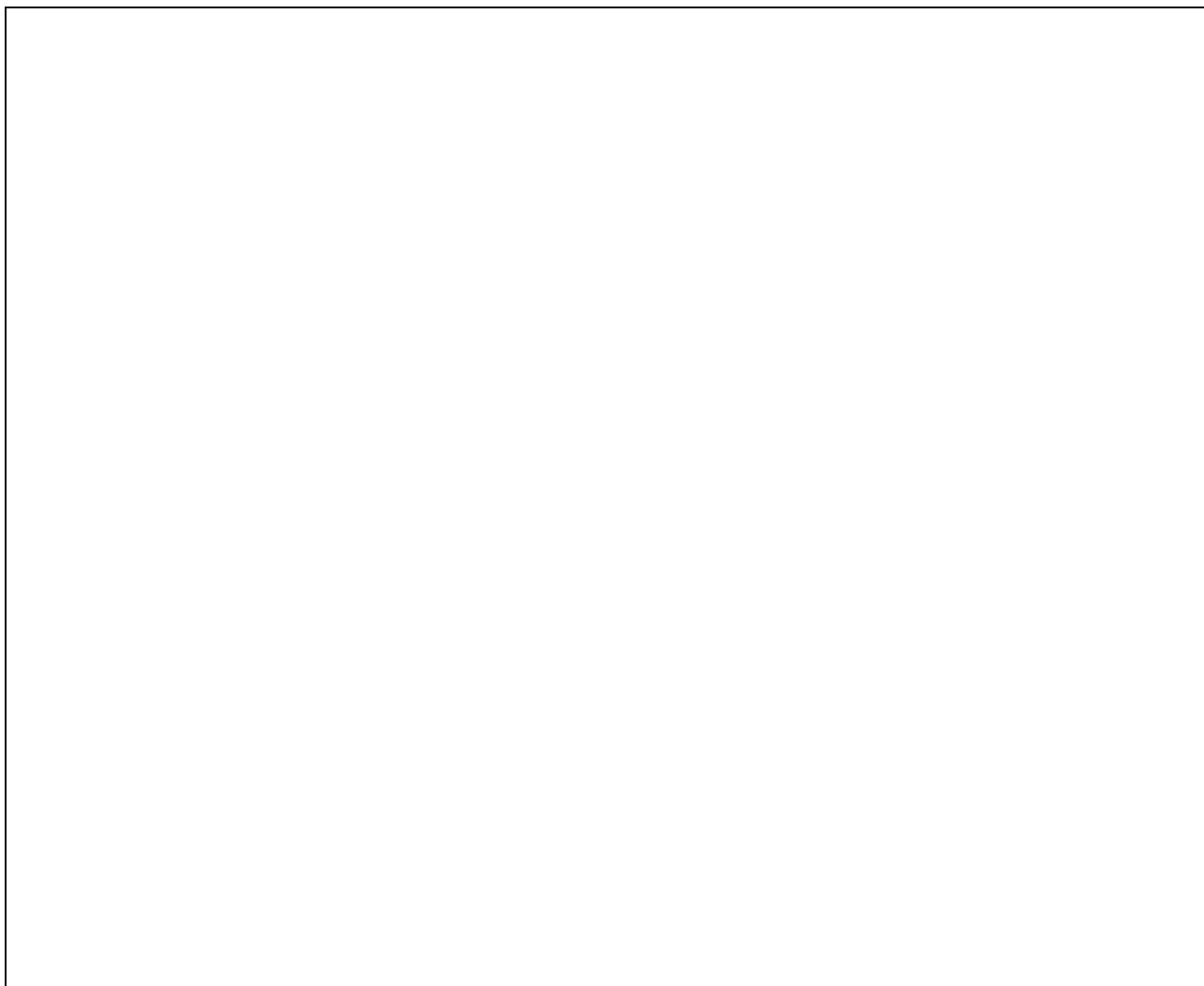
IV-1) Attribuer sur la figure ci-dessous les domaines numérotés de 1 à 7 aux espèces suivantes :

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

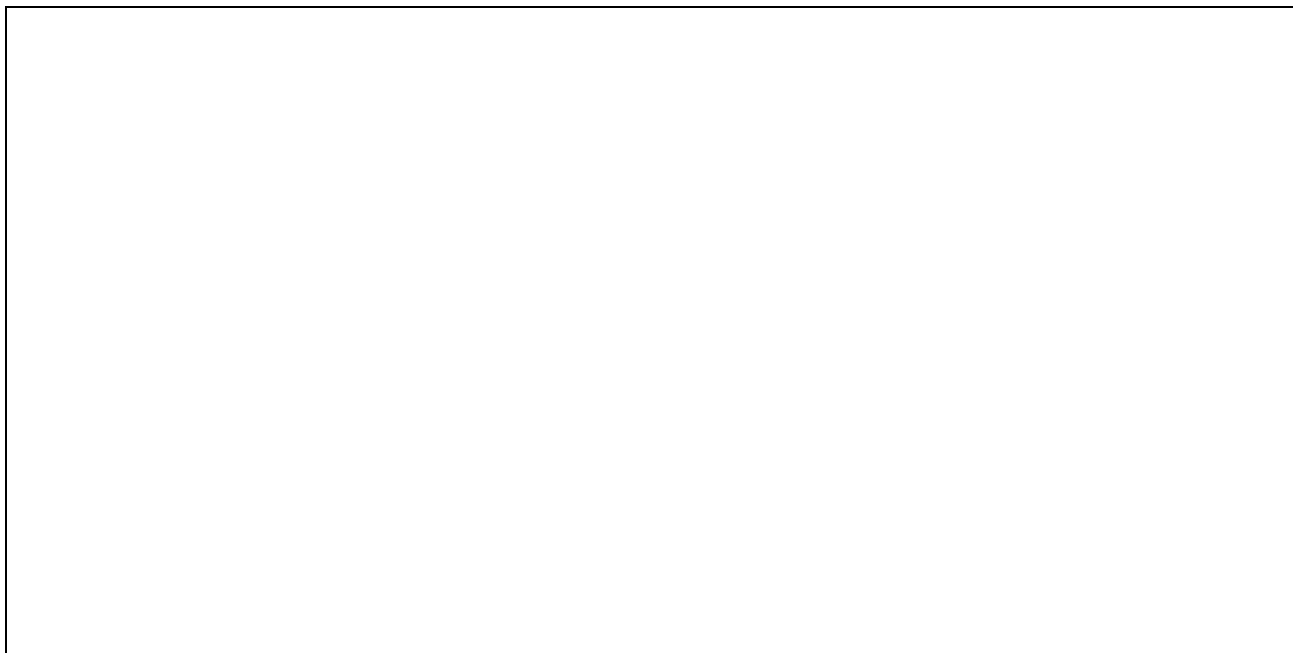


IV-2) Désigner sur la figure les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité

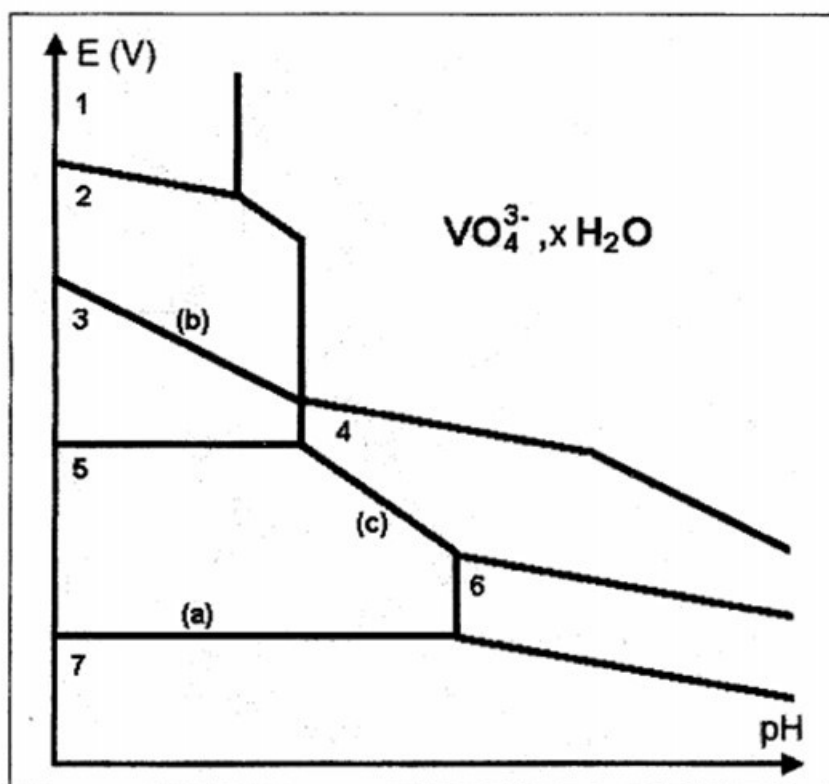
IV-3) Etablir l'expression des équations des courbes frontière notées (a), (b), (c) pour une concentration des espèces en solution C_{tra} .



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} .



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 ; $\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})} = 0,00 \text{ V}$

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m} \quad T(\text{K}) = 0(^{\circ}\text{C}) + 273$$

IV. Electrochimie

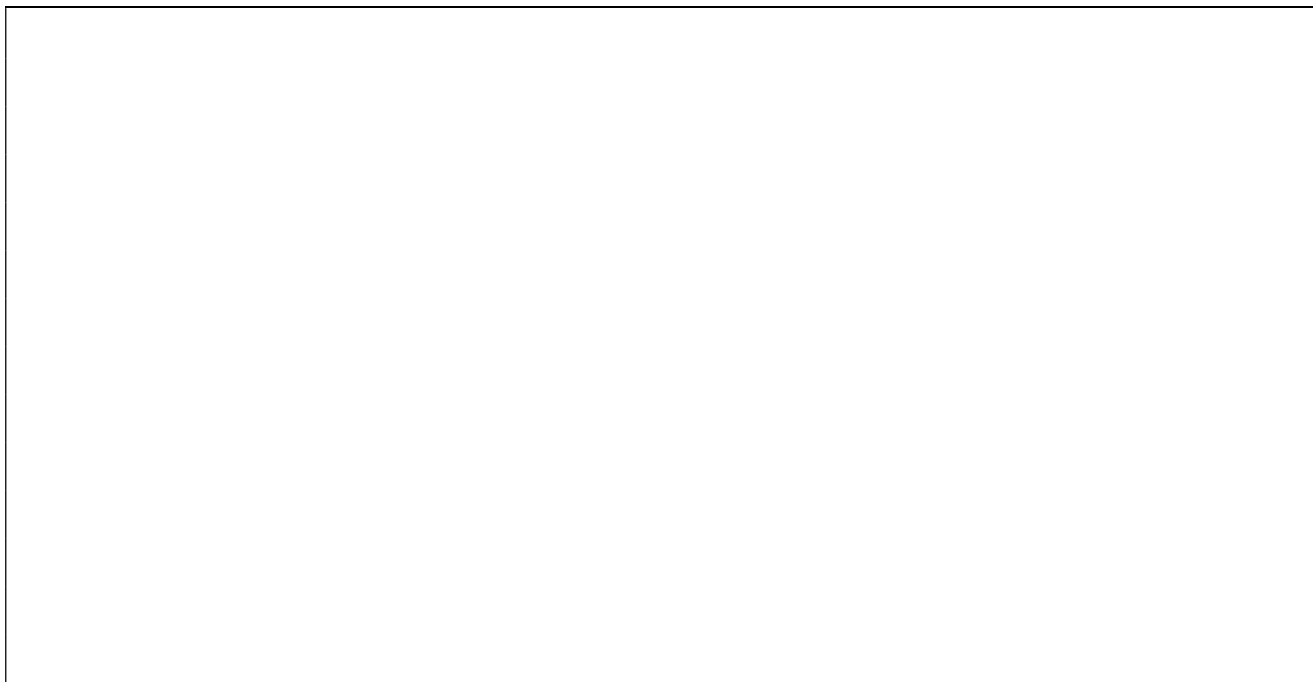
L'hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ est très peu soluble dans l'eau.

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

- 2) Donner l'expression du pH de la solution saturée en $\text{Ce}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ et calculer sa valeur.

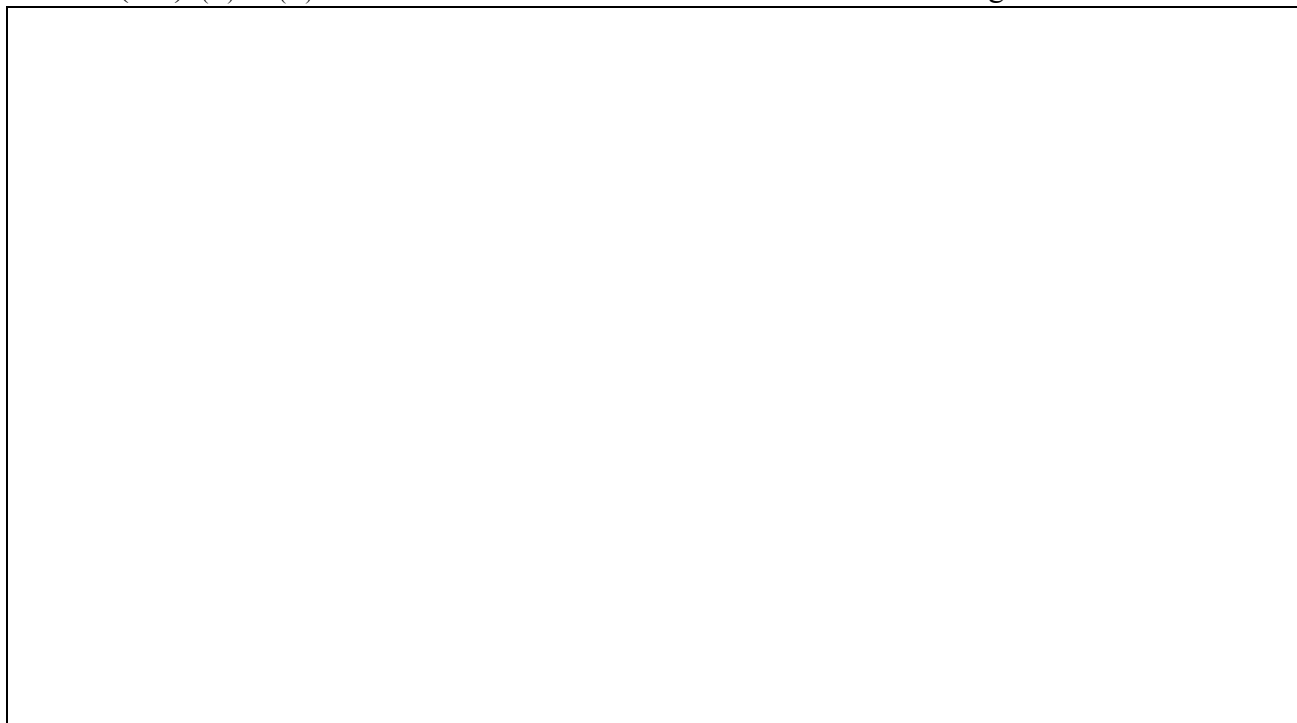
- 3) Peut-on préparer une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en Ce^{3+} à $\text{pH} = 4$?

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

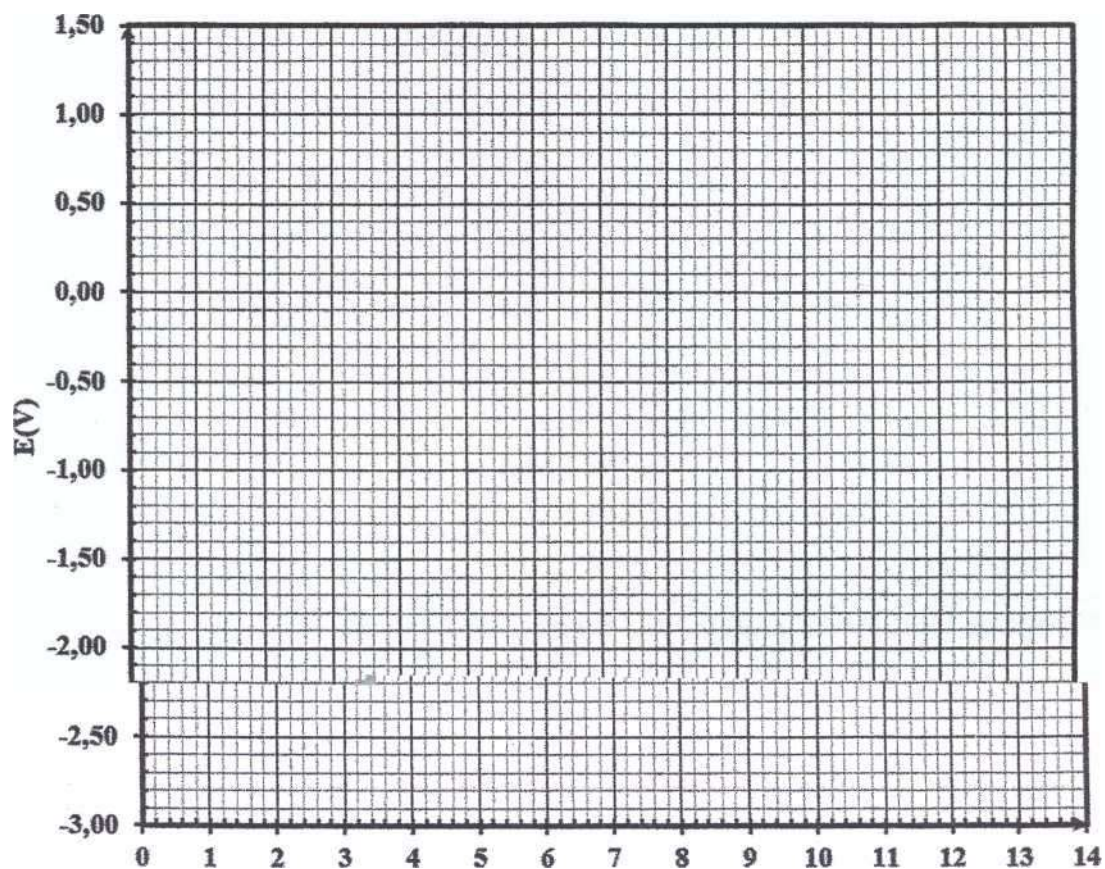


5) Diagramme E-pH du cérium

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 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



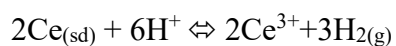
5-b) Tracer le diagramme potentiel-pH (E-pH) du cérium pour la concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



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 ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$).

6-b) Conclure