

Instructions

- Cette épreuve comporte 13 pages + 3 pages vides.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser les pages vides en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES, NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.

Concours Mathématiques et physique

Dans cette épreuve on traite les chapitres suivants :

I. Tableau périodique -cohésion cristalline -corps pur

II. Cristallographie

III. Diagramme d'équilibre solide-liquide d'un mélange binaire

IV. Electrochimie

Notations et données numériques

- Les gaz sont supposés parfaits.
- 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 : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

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,

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

Conversions

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

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

I. TABLEAU PÉRIODIQUE -COHÉSION CRISTALLINE –CORPS PUR

1) Donner les structures électroniques de l'atome de brome $_{35}\text{Br}$ dans son état fondamental et de l'ion bromure (Br^-).

2) À quelle famille du tableau périodique des éléments chimiques appartient l'atome de brome? Justifier la réponse.

3) Quel est l'ion alcalin isoélectronique de l'ion bromure ?

4) Les points de fusion des trois cristaux de dibrome Br_2 , du rubidium Rb , et du bromure de rubidium RbBr sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

4-a) Indiquer pour chacun de ces trois cristaux la nature des forces dominantes qui assurent la cohésion du cristal et préciser le type de chacun de ces cristaux.

| Cristal | Br_2 | Rb | RbBr |
|--|---------------|-------------|---------------|
| $\theta_{\text{fus}}^{\ominus} (^\circ\text{C})$ | -7,20 | 39,30 | 694,00 |
| La cohésion du cristal est assurée par | | | |
| Le cristal est du type | | | |

4-b) Comment justifier la grande différence des valeurs de points de fusion entre Br_2 et RbBr ?

5) Le dibrome pur

On suppose que :

- le dibrome est en équilibre sous ses phases liquide et vapeur à 298 K.
- la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait.

5-a) Déterminer à 298K, la pression de vapeur saturante du dibrome, en supposant que l'influence de la pression sur le potentiel chimique du dibrome liquide est négligeable.

| |
|--|
| |
|--|

5-b) Sous quel état standard de référence se trouve le dibrome à 298 K ?

| |
|--|
| |
|--|

5-c) Déterminer la température d'ébullition standard du dibrome, en supposant que les entropies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température.

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

II. Cristallographie

Le bromure cuivreux CuBr cristallise dans une structure du type $\text{ZnS}(\text{blende})$.

1) Donner une description de la maille de CuBr .

2) Quel est le mode de ce réseau ?

3) Donner l'expression puis calculer

3-a) le paramètre "a" de la maille, sachant que les anions sont tangents aux cations.

3-b) la masse volumique de ce cristal.

4) Quelle condition doit satisfaire le rapport des rayons du cation et de l'anion pour qu'un cristal ionique du type MX adopte une structure de type $\text{ZnS}(\text{blende})$? Cette condition est-elle vérifiée pour CuBr ?

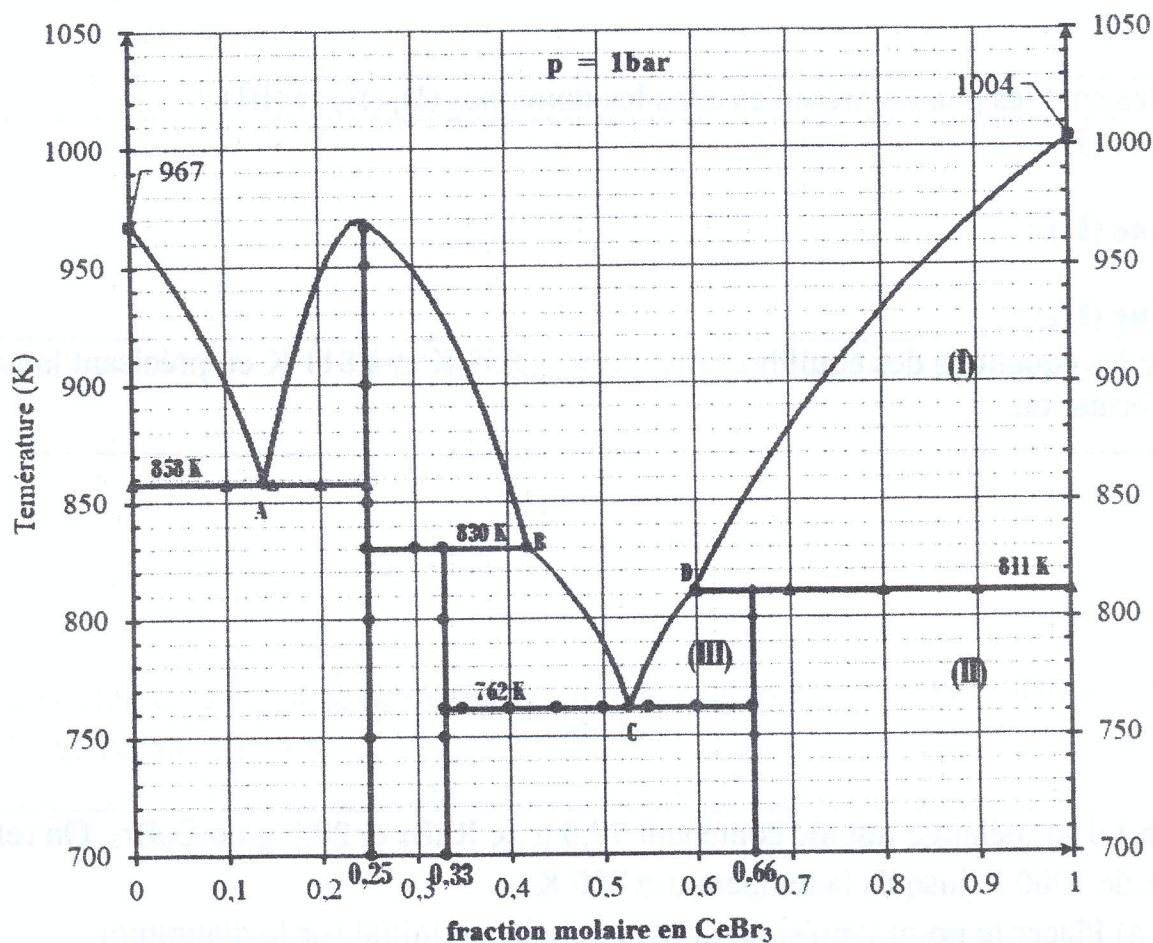
5) On suppose que les positions des ions Cu^+ et des ions Br^- sont occupées exclusivement par des atomes de carbone. Quelle est la structure obtenue ?

5-a) Dessiner la projection cotée de cette maille et de son contenu sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) .

5-b) Donner l'expression puis calculer sa compacité.

III. diagramme d'équilibre solide-liquide RbBr-CeBr₃

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre solide-liquide du système RbBr-CeBr₃.



- 1) Déterminer la formule chimique de chacun des composés définis présents dans le diagramme.

2) Indiquer la nature de la fusion de chacun des composés définis.

3) Quelles sont les phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III) ?

Domaine (I) :

Domaine (II) :

Domaine (III) :

4) Écrire les équations des équilibres invariants à 858 K et à 811 K en précisant la nature de la transformation.

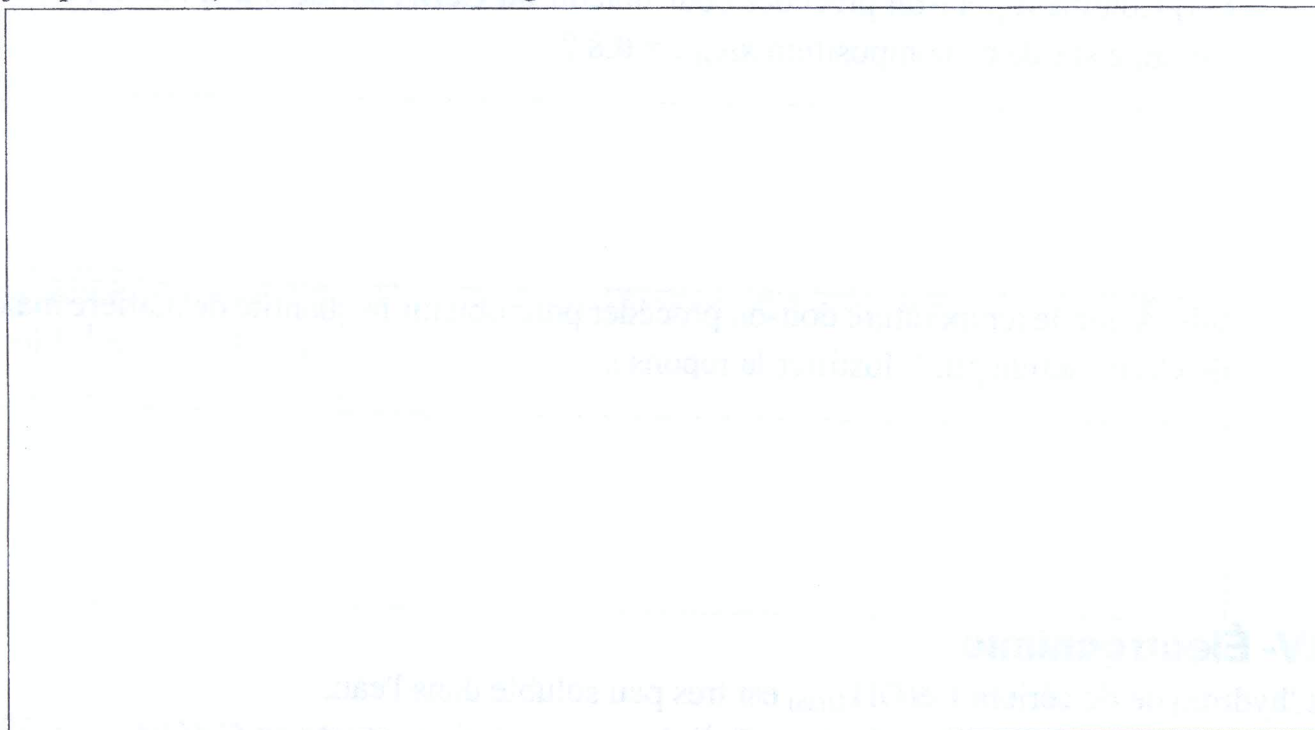
5) On part d'un mélange liquide contenant 79,0 g de RbBr et 20,2 g de CeBr₃. On refroidit ce mélange de 1000 K jusqu'à la température 800 K.

5-a) Placer le point représentatif M₁ du mélange initial sur le diagramme.

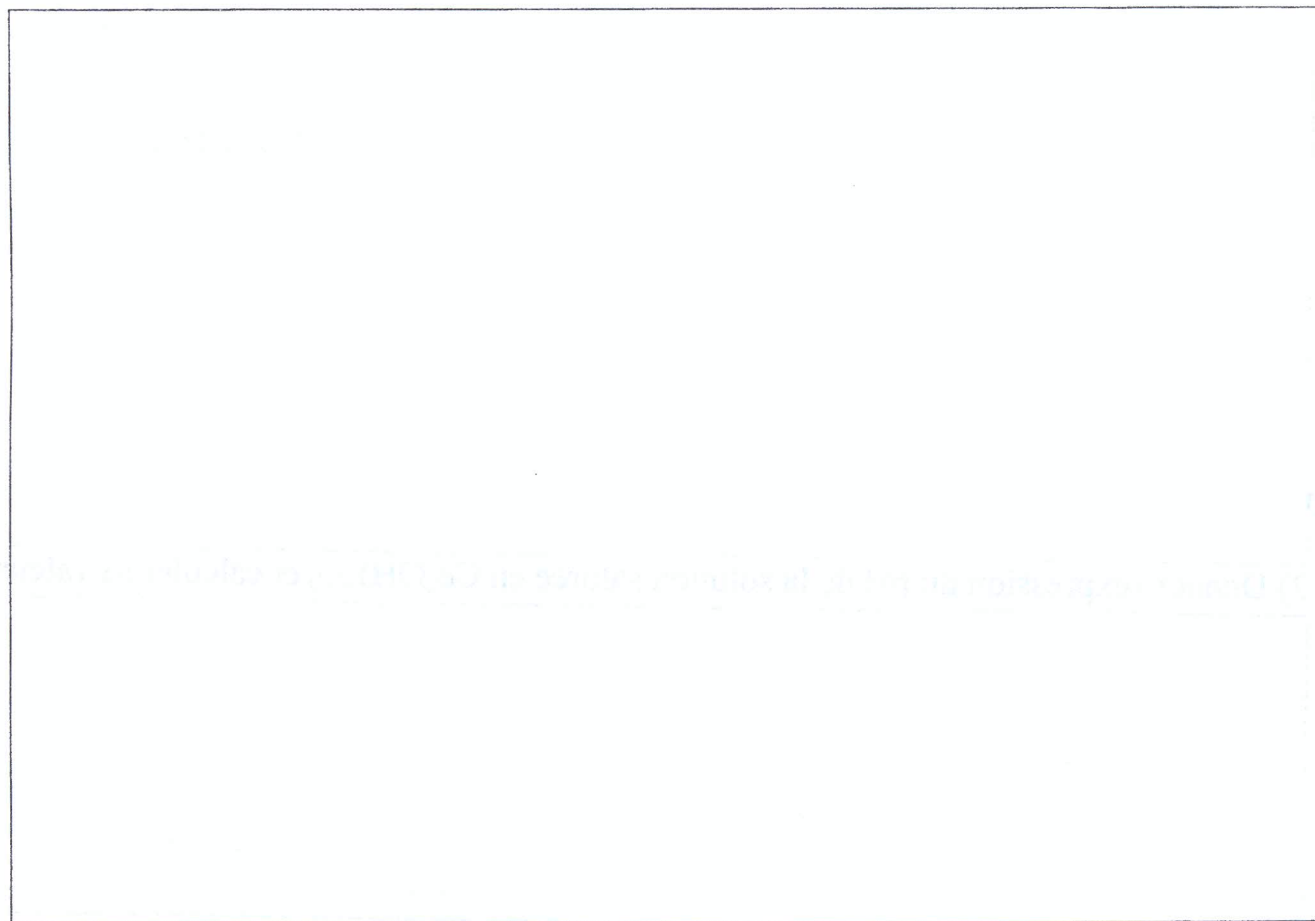
5-b) Représenter sur le diagramme les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et solide(s) au cours de ce refroidissement. (*Utiliser deux couleurs différentes*).

À répondre sur le diagramme.

5-c) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement (de 1000 K jusqu'à 800 K) relative à ce mélange.



5-d) Calculer la quantité de matière en mol des différents composés dans chaque phase à la température 800 K.



6)

6-a) Comment peut-on procéder pour obtenir du CeBr_3 solide pur à 750 K, à partir du mélange solide de composition $x_{\text{CeBr}_3} = 0,8$?

6-b) À quelle température doit-on procéder pour obtenir la quantité de matière maximale de CeBr_3 solide pur ? Justifier la réponse.

IV- Électrochimie

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.

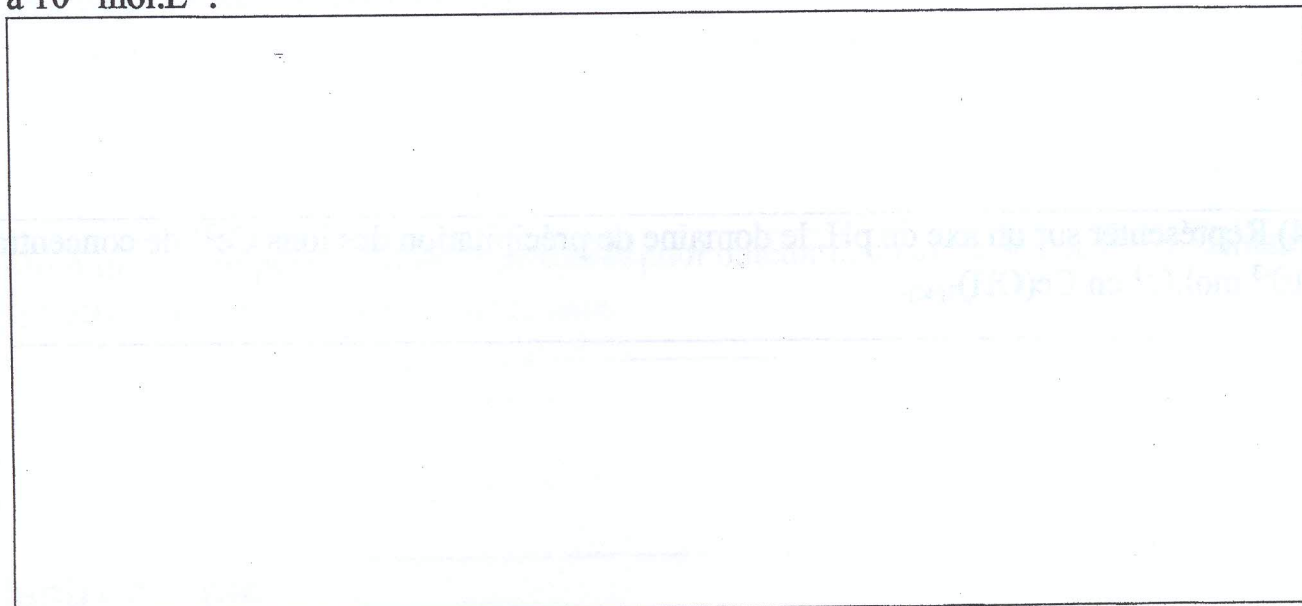
3) Peut-on préparer une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en Ce^{3+} à $\text{pH} = 4$?

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

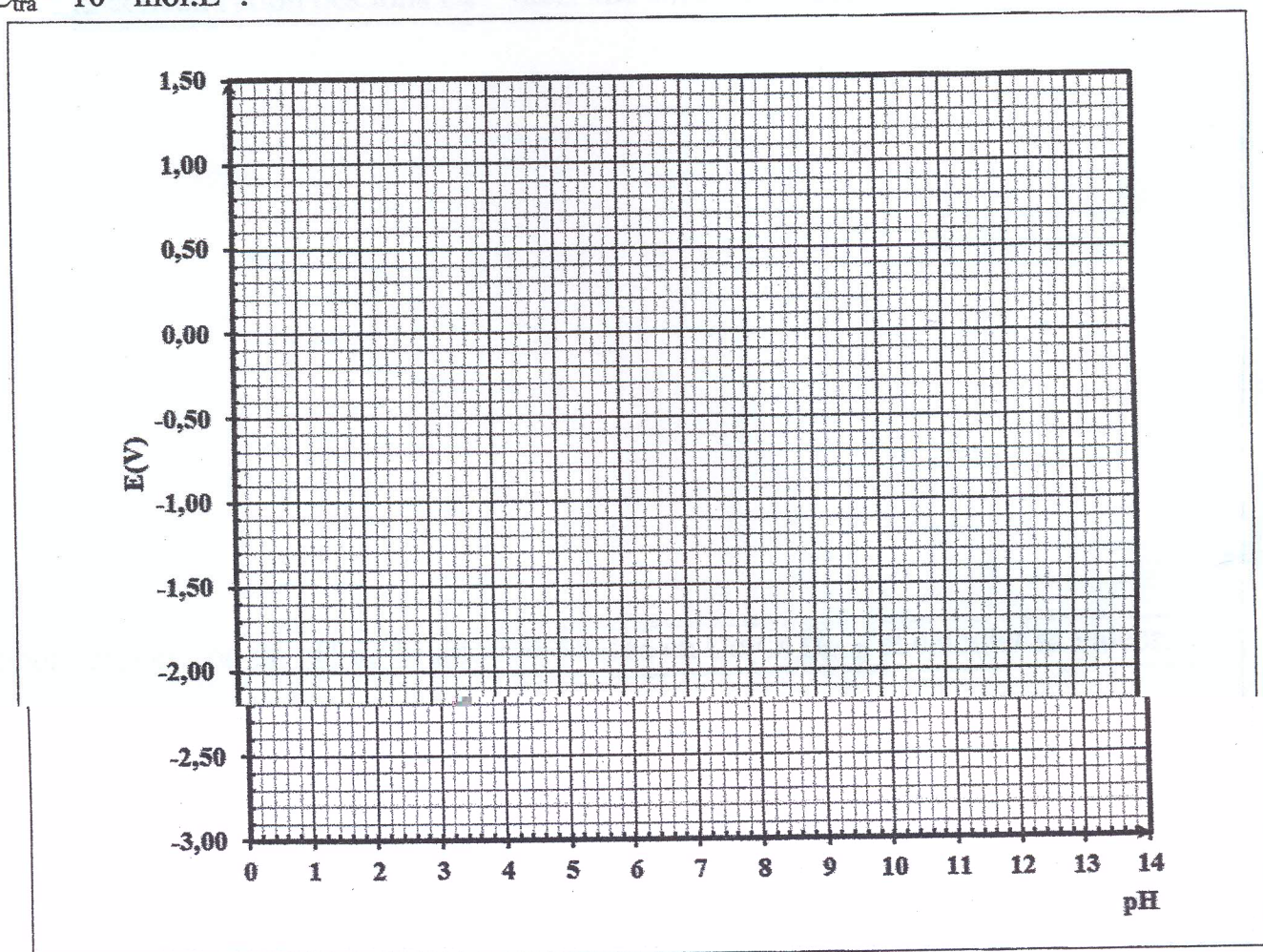


5) Diagramme E-pH du cérium

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



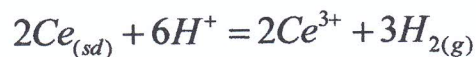
5-b) Tracer le diagramme potentiel-pH (E-pH) du cérium pour la concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



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

À 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 $pH = 5$, $[Ce^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et la pression partielle de H_2 ($p_{H_2} = 1 \text{ bar}$).

6-b) Conclure

FIN DE L'ÉPREUVE