

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 rédox 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^-).

$\text{Br} (Z = 35) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ ou $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$ 0,25

L'ion Br^- a la configuration du Krypton : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$. 0,25

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

La couche de valence s'écrit $ns^2 np^5$. le brome appartient à la famille des halogènes 0,25

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

Cet ion est isoélectronique de l'ion Rb^+ 0,25

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
$\theta_{\text{fus}} (^\circ\text{C})$	-7,20	39,30	694,00
La cohésion du cristal est assurée par	les interactions dipolaires (Vdw) 0,25	les interactions électrostatiques entre le gaz d'électrons (formé par les électrons libres) et les cations fixes. 0,25	par les interactions électrostatiques entre les ions de charges opposées qui le constituent 0,25
Le cristal est du type	moléculaire 0,25	métallique 0,25	ionique 0,25

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

RbBr est un solide ionique et sa fusion consiste à séparer des ions fortement liés par la force de Coulomb, alors que Br_2 est un composé moléculaire sa fusion consiste à séparer des molécules faiblement liées. 0,5

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.

À l'équilibre, $\mu_{Br_2}^{*,liq} = \mu_{Br_2}^{*,vap}$ 0,25

$$\mu_{Br_2}^{\ominus,liq} = \mu_{Br_2}^{\ominus,vap} + R \times T \times \ln \left(\frac{p_{Br_2}^*}{p^{\ominus}} \right)$$

$$p_{Br_2}^* = p^{\ominus} \times \exp \left(\frac{\mu_{Br_2}^{\ominus,liq} - \mu_{Br_2}^{\ominus,vap}}{R \times T} \right)$$
 0,25

Application numérique

$$p_{Br_2}^* = p^{\ominus} \times \exp \left(\frac{-3010}{8,314 \times 298} \right) = 0,3 \text{ bar}$$
 0,25

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

À 298K et sous la pression de 1 bar. le dibrome se trouve à l'état liquide.

0,25

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.

À l'équilibre, $\mu_{Br_2}^{*,liq} = \mu_{Br_2}^{*,vap}$ 0,25

$$d\mu_{Br_2}^{*,q} = V_m^{*,q} \times dp - S_m^{*,q} \times dT$$

$$V_m^{*,liq} \times dp^* - S_m^{*,liq} \times dT = V_m^{*,vap} \times dp^* - S_m^{*,vap} \times dT$$

$$(S_m^{*,vap} - S_m^{*,liq}) \times dT = (V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq}) \times dp^*$$

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{(S_m^{*,vap} - S_m^{*,liq})}{(V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq})}$$

$$V_m^{*,vap} \gg V_m^{*,liq} \Rightarrow V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq} \approx V_m^{*,vap} = \frac{R \times T}{p^*}$$

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{(S_m^{*,vap} - S_m^{*,liq})}{R \times T} \times p^*$$
 0,25

$$\frac{dp^*}{p^*} = \frac{(S_m^{*,vap} - S_m^{*,liq})}{R} \times \frac{dT}{T}$$
 0,25

$$\ln \left(\frac{p^*}{p^{\ominus}} \right) = \frac{(S_m^{\ominus,vap} - S_m^{\ominus,liq})}{R} \times \ln \left(\frac{T}{T^{\ominus}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{0,28}{p^{\ominus}} \right) = \frac{(S_m^{\ominus,vap} - S_m^{\ominus,liq})}{R} \times \ln \left(\frac{298}{T^{\ominus}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{0,3}{p^{\ominus}} \right) \times R = \ln \left(\frac{298}{T^{\ominus}} \right) \times (S_m^{\ominus,vap} - S_m^{\ominus,liq})$$

$$\ln \left(\frac{0,3}{p^{\ominus}} \right) \times 8,314 = \ln \left(\frac{298}{T^{\ominus}} \right) \times (245,5 - 152,2)$$

$$-0,108 = \ln \left(\frac{298}{T^{\ominus}} \right)$$

$$T^{\ominus} = \left(\frac{298}{e^{-0,108}} \right) = 332 \text{ K} = 59^{\circ}\text{C}$$
 0,25

II. Cristallographie

Le bromure cuivreux CuBr cristallise dans une structure du type ZnS(*blende*).

1) Donner une description de la maille de CuBr.

0,25

Les ions bromure, occupent les positions classiques d'un réseau cubiques à faces centrées, les ions cuivreux s'insèrent dans les sites tétraédriques non adjacents.

0,25

2) Quel est le mode de ce réseau ?

Mode F

0,25

3) Donner l'expression puis calculer

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

Les anions et les cations sont tangent selon la grande diagonale du cube d'arête "a :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{Br}^-})$$

0,25

Application numérique :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (50 + 196) = 568 \text{ pm} = 5,68 \text{ Å}$$

0,25

3-b) la masse volumique de ce cristal.

$$\rho = \frac{n_{\text{ion}}(\text{Br}^-) \times M_{\text{Br}} + n_{\text{ion}}(\text{Cu}^+) \times M_{\text{Cu}}}{N_A \times a^3} \text{ ou bien } \rho = \frac{n_{\text{gf}}(\text{CuBr}) \times M_{\text{CuBr}}}{N_A \times a^3}$$

0,25

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 80,00 + 4 \times 63,55}{6,02 \times 10^{23} \times (568 \times 10^{-10})^3} = 5,20 \text{ g.cm}^{-3}$$

0,25

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 ZnS(*blende*) ? Cette condition est-elle vérifiée pour CuBr ?

$$0,225 \leq \frac{R_+}{R_-} < 0,414$$

0,25

Oui, car $\frac{R_{\text{Cu}^+}}{R_{\text{Br}^-}} = \frac{50}{196} = 0,26$

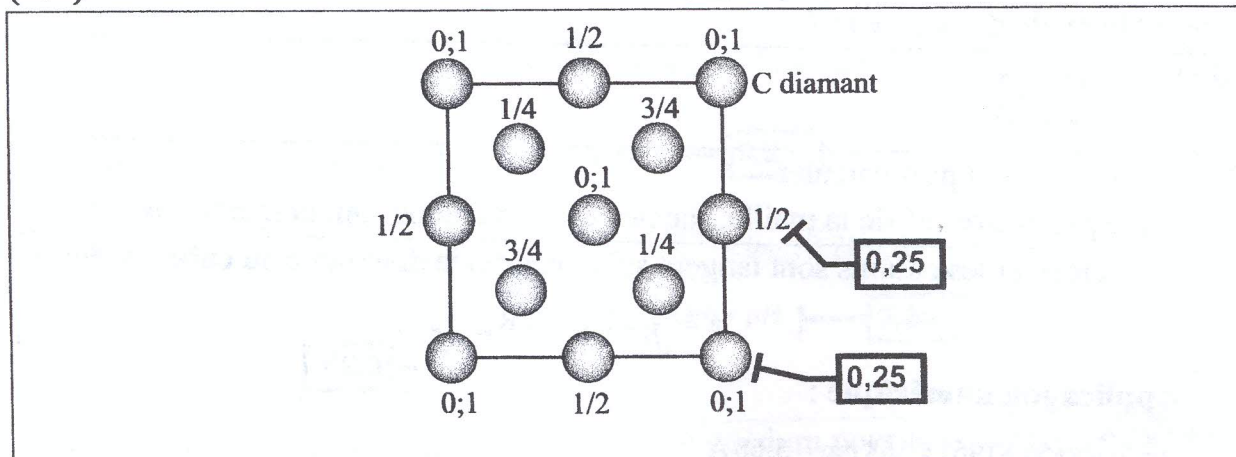
0,25

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 ?

Le diamant

0,25

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.

$$\zeta = \frac{n_{\text{atom}}(C) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_c^3}{a^3}$$

0,25

Les atomes de carbone sont tangents selon la grande diagonale du cube :

$$2 \times r_c = a \times \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{D'où : } a = \frac{8 \times r_c}{\sqrt{3}}$$

0,25

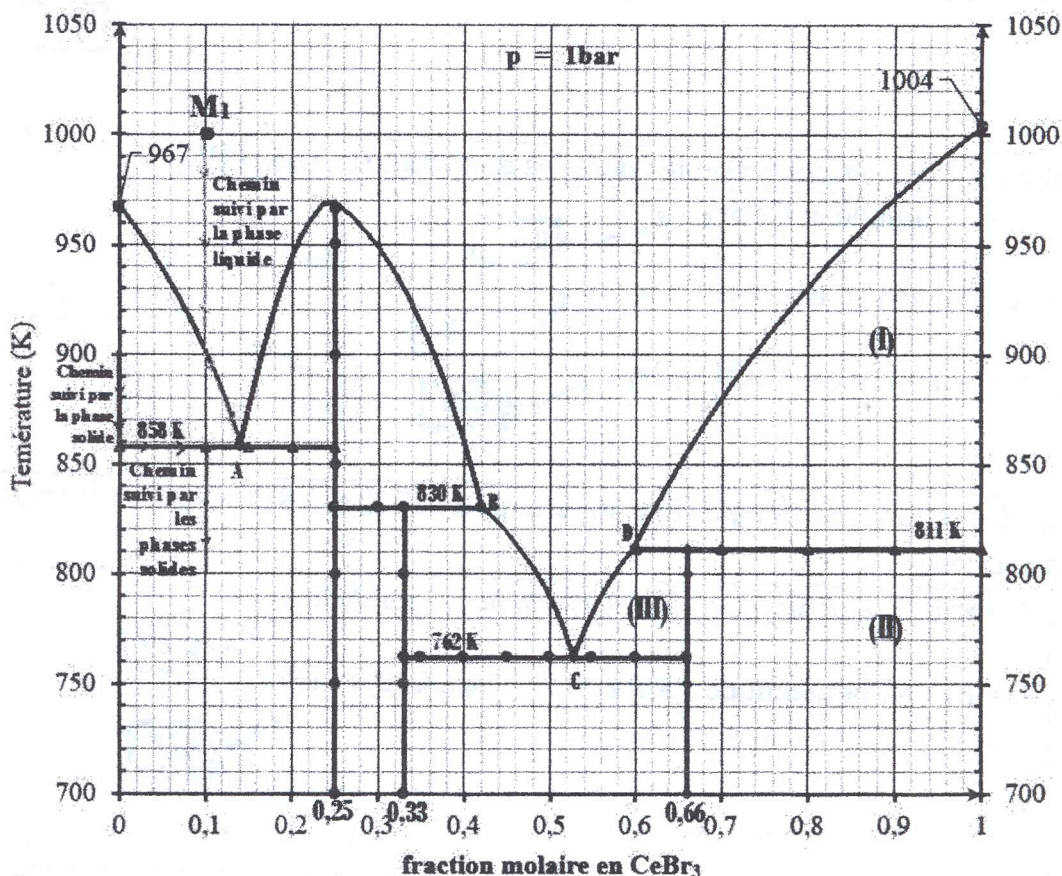
Le nombre d'atome de carbone par maille est =8

$$\zeta = \frac{8 \times \frac{4}{3} \times \pi r_c^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \times \pi r_c^3}{\left(\frac{8 \times r_c}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0,34$$

0,25

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.

Il existe 3 composés définis de formule générale (RbBr)_u(CeBr₃)_v:

$$x_{\text{CeBr}_3} = \frac{u}{u+v} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-x_{\text{CeBr}_3}}{x_{\text{CeBr}_3}}$$

$$x_{\text{CeBr}_3} = 0,25 \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-0,25}{0,25} = 3 \Rightarrow \text{Rb}_3\text{CeBr}_6 \quad \boxed{0,25}$$

$$x_{\text{CeBr}_3} = 0,33 \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-0,33}{0,33} = 2 \Rightarrow \text{Rb}_2\text{CeBr}_5 \quad \boxed{0,25}$$

$$x_{\text{CeBr}_3} = 0,66 \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-0,66}{0,66} = \frac{1}{2} \Rightarrow \text{RbCe}_2\text{Br}_7 \quad \boxed{0,25}$$

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

Rb_3CeBr_6 est un composé défini à fusion congruente.

0,25

Rb_3CeBr_6 et RbCe_2Br_7 sont des composés définis à fusion non congruente.

0,25

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

Domaine (I) : liquide et $\text{CeBr}_3(\text{sd})$

0,25

Domaine (II) : $\text{RbCe}_2\text{Br}_7(\text{sd})$ et $\text{CeBr}_3(\text{sd})$

0,25

Domaine (III) : liquide et $\text{RbCe}_2\text{Br}_7(\text{sd})$

0,25

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

$T = 858 \text{ K}$, eutectique : $\text{liquide}(A) = \text{RbBr}_{(\text{sd})} + \text{Rb}_3\text{CeBr}_{6(\text{sd})}$

0,25

$T = 811 \text{ K}$, péritectique : $\text{RbCe}_2\text{Br}_{7(\text{sd})} = \text{liquide}(D) + \text{CeBr}_{3(\text{sd})}$

0,25

5) On part d'un mélange liquide contenant 79,0 g de RbBr et 20,2 g de CeBr_3 . On refroidit ce mélange de 1000 K jusqu'à la température 800 K.

5-a) Placer le point représentatif M_1 du mélange initial sur le diagramme.

$$x_{\text{CeBr}_3} = \frac{m_{\text{CeBr}_3}}{m_{\text{CeBr}_3} + m_{\text{RbBr}} \times \left(\frac{M_{\text{CeBr}_3}}{M_{\text{RbBr}}} \right)}$$

$$x_{\text{CeBr}_3} = \frac{20,2}{20,2 + 79,0 \times \left(\frac{380,12}{165,47} \right)} = 0,1$$

0,25

0,25 point de représentatif sur le diagramme

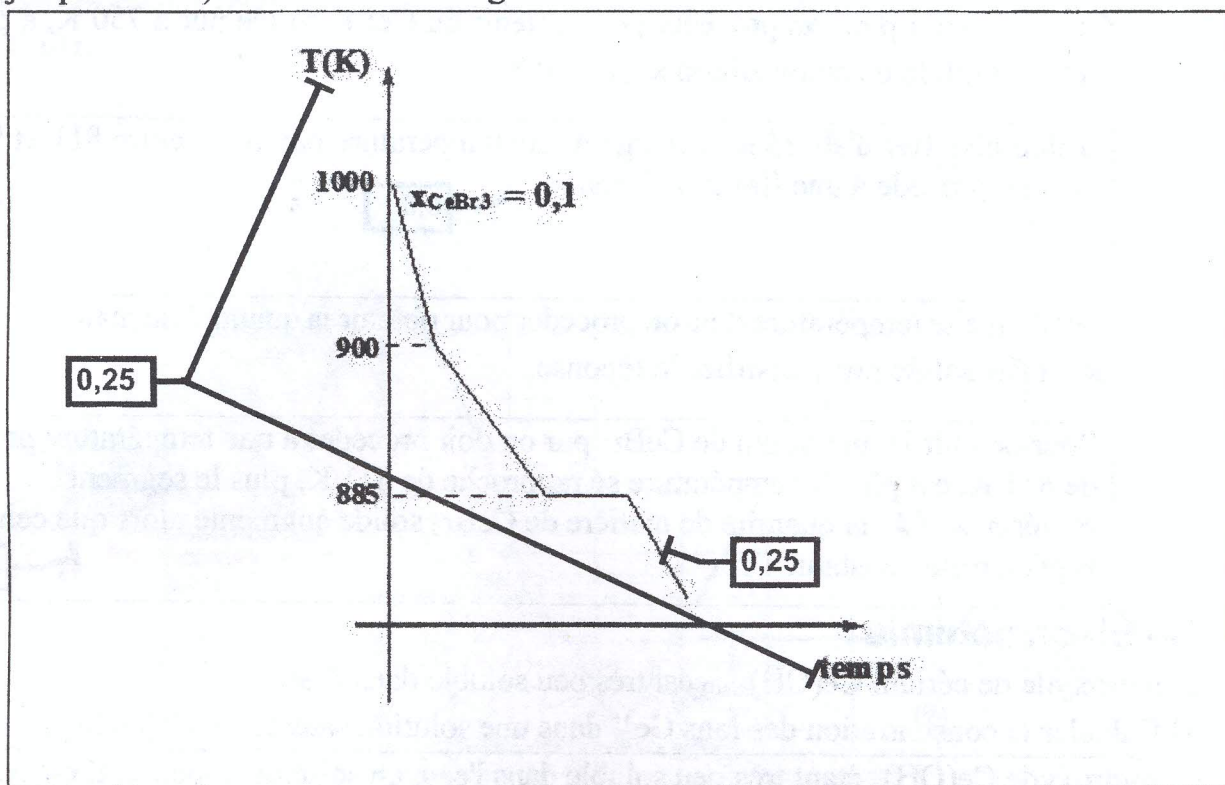
5-b) Représenter sur le diagramme les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et solide(s) au cours de ce refroidissement. (Utiliser deux couleurs différentes).

0,25 chemin liquide

À répondre sur le diagramme.

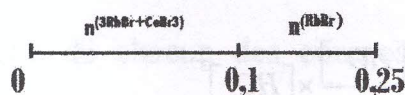
0,25 chemin solide

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.

À 800K,



$$\frac{n^{(RbBr)}}{n^{(3LiBr+CeBr_3)}} = \frac{0,25-0,1}{0,1-0} = \frac{0,15}{0,1} = 1,5 \quad \boxed{0,25}$$

$$n^{(RbBr)} + n^{(3RbBr+CeBr_3)} = \frac{m_{RbBr}}{M_{RbBr}} + \frac{m_{CeBr_3}}{M_{DyBr_3}} = \frac{79,0}{165,47} + \frac{20,2}{380,12} = 0,53 \text{ mol} \quad \boxed{0,25}$$

$$\begin{cases} n^{(RbBr)} = 1,5 \times n^{(3LiBr+CeBr_3)} \\ n^{(RbBr)} + n^{(3LiBr+CeBr_3)} = 0,53 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{(3LiBr+DyBr_3)} = \frac{0,53}{2,5} = 0,21 \text{ mol} \quad \boxed{0,25}$$

$$n^{(RbBr)} = 0,32 \text{ mol}$$

Le composé défini Rb_3CeBr_6 est formé de 3 moles de RbBr et 1 mol de $CeBr_3$. D'où

$$n_{Rb_3CeBr_6} = \frac{n^{(3LiBr+CeBr_3)}}{4} = \frac{0,21}{4} = 0,05 \text{ mol} \quad \boxed{0,25}$$

6)

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

Il faut chauffer d'abord le mélange à une température comprise entre 811 et 960 K, puis on procède à une filtration à chaud. $\boxed{0,5}$

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

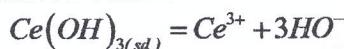
Pour obtenir le maximum de CeBr_3 pur on doit procéder à une température proche de 811 K, car plus la température se rapproche de 811 K, plus le segment représentatif de la quantité de matière de CeBr_3 solide augmente alors que celui du liquide reste constant. $\boxed{0,5}$

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.

L'hydroxyde $\text{Ce}(\text{OH})_3$ étant très peu soluble dans l'eau, en solution aqueuse, il est en équilibre avec ses ions selon l'équation bilan :



$$K_s = [\text{Ce}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3 \quad \boxed{0,25}$$

$$3 \times [\text{Ce}^{3+}] = [\text{HO}^-]$$

$$K_s = [\text{Ce}^{3+}] \times (3 \times [\text{Ce}^{3+}])^3 = \frac{[\text{HO}^-]}{3} \times [\text{HO}^-]^3$$

$$K_s = 27 \times [\text{Ce}^{3+}]^4 = \frac{[\text{HO}^-]^4}{3} \quad \boxed{0,25}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,99 \times 10^{-22}}{27}} = 1,65 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{0,25}$$

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

$$\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}^+]) = -\log_{10}\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right) \quad \boxed{0,25}$$

$$[\text{HO}^-] = 3 \times [\text{Ce}^{3+}]$$

$$[\text{HO}^-] = 3 \times 1,65 \times 10^{-6} = 4,95 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{10^{-14}}{4,95 \times 10^{-6}}\right) = 8,7 \quad \boxed{0,25}$$

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

$$\text{pH} = 4 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q = [\text{Ce}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3 = [\text{Ce}^{3+}] \times \left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^3 = 10^{-3} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-4}} \right)^3 = 10^{-33} < K_s$$

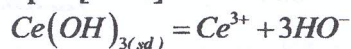
0,25

La condition de précipitation n'est pas vérifiée. Il est possible de préparer une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en Ce^{3+} à $\text{pH} = 4$.

0,25

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

Une solution saturée $\text{Ce}(\text{OH})_3$ tel que $[\text{Ce}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



$$K_s = [\text{Ce}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3 \quad \text{---} \quad 0,25$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([\text{Ce}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3)$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([\text{Ce}^{3+}]) - \log_{10}([\text{HO}^-]^3)$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([\text{Ce}^{3+}]) - \log_{10} \left(\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^3 \right)$$

$$\text{p}K_s = -\log_{10}([\text{Ce}^{3+}]) - 3 \times \log_{10}(K_e) + 3 \times \log_{10}([\text{H}^+])$$

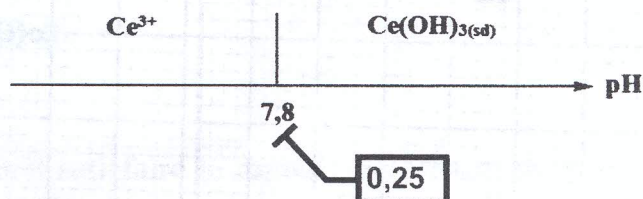
$$\text{p}K_s = -\log_{10}([\text{Ce}^{3+}]) + 3 \times \text{p}K_e - 3 \times \text{pH}$$

$$3 \times \text{pH} = -\log_{10}([\text{Ce}^{3+}]) + 3 \times \text{p}K_e - \text{p}K_s$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \times (\text{p}K_s + \log_{10}([\text{Ce}^{3+}])) \quad \text{---} \quad 0,25$$

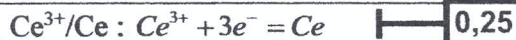
Application numérique

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{3} \times (21,7 - 3) = 7,8$$



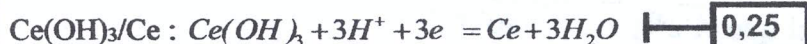
5) Diagramme E-pH du cérium

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



$$E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}}^\ominus + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([\text{Ce}^{3+}])$$

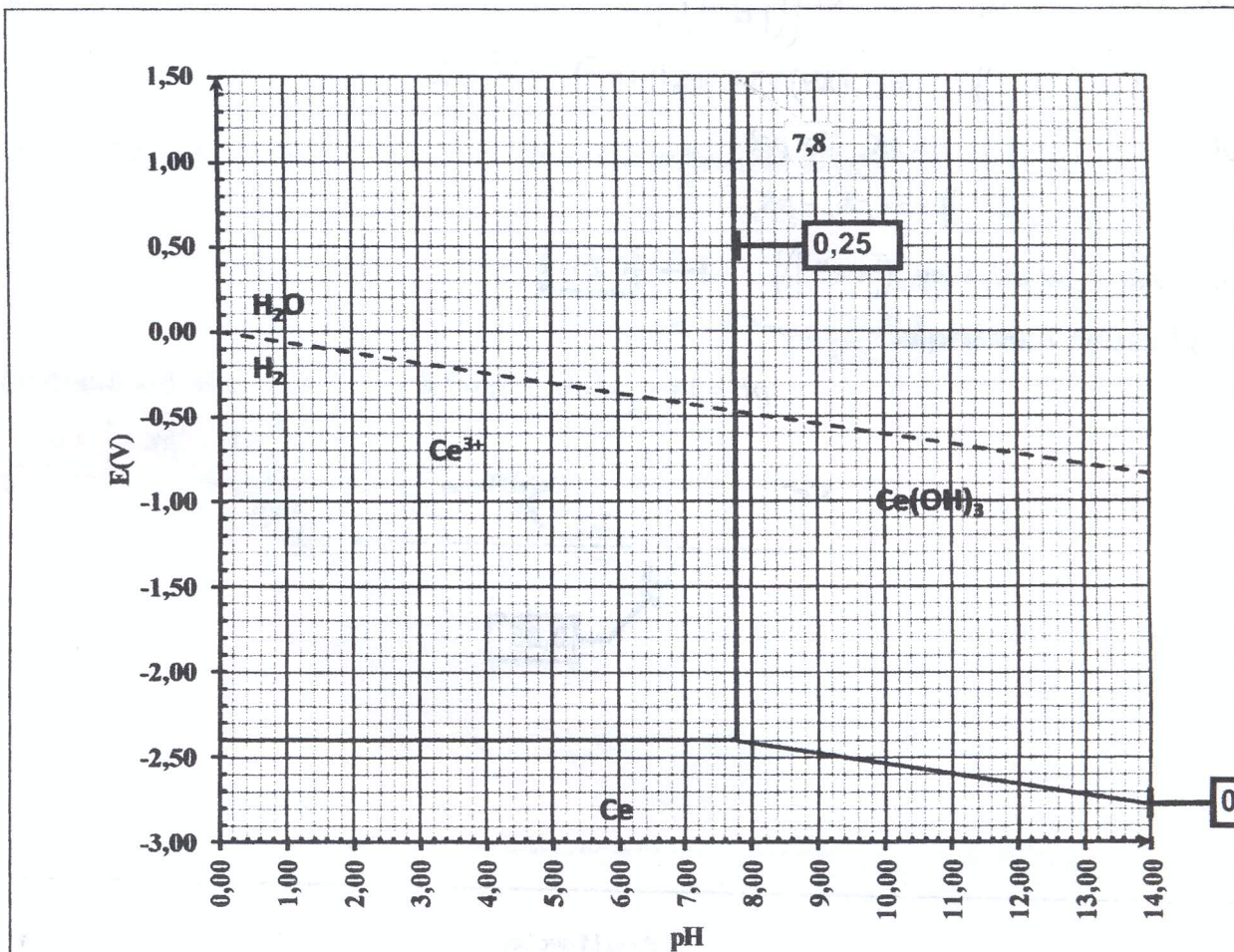
$$E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}} = -2,34 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}(10^{-3}) = -2,40 \text{ V} \quad \boxed{0,25}$$



$$\begin{aligned} E_{\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}} &= E_{\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}}^\ominus + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([\text{H}^+]^3) \\ &= E_{\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}}^\ominus - 0,06 \times \text{pH} \quad \boxed{0,25} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}} = -1,94 - 0,06 \times \text{pH}$$

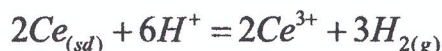
5-b) Tracer le diagramme potentiel-pH (E-pH) du cérium pour la concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



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

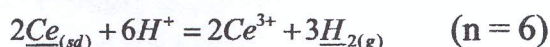
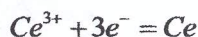
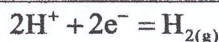
À répondre sur le diagramme. — 0,25

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 ($p_{H_2} = 1 \text{ bar}$).



$$E = E_D - E_G = \left(E_{H^+/H_2}^\ominus - 0,06 \times pH \right) - \left(E_{Ce^{3+}/Ce}^\ominus + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} ([Ce^{3+}]) \right) \quad \text{— 0,25}$$

$$E = \left(E_{H^+/H_2}^\ominus - E_{Ce^{3+}/Ce}^\ominus \right) - 0,06 \times \left(pH + \frac{1}{3} \times \log_{10} ([Ce^{3+}]) \right)$$

$$E = (0 + 2,34) - 0,06 \times \left(5 + \frac{1}{3} \times \log_{10} (10^{-3}) \right)$$

$$E = (0 + 2,34) - 0,06 \times (5 - 1) = 2,10 \text{ V} > 0 \quad \text{0,25}$$

$$A = -\Delta_r G = +6 \times F \times E = 6 \times 96500 \times 2,10 = 1215900 \text{ J.mol}^{-1} \quad \text{0,25}$$

6-b) Conclure

$$A > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$$

La réaction évolue spontanément dans le sens direct. — 0,25

L'attaque du cérium par les acides est thermodynamiquement possible avec dégagement du dihydrogène

FIN DE L'ÉPREUVE