#### **Instructions**

- Cette épreuve comporte 11 pages + 1 page vide.
- 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 la page vide 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 12 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

# Concours Physique et Chimie Chimie inorganique

# Notations et données numériques

# États des constituants physicochimiques :

(sd) solide; (liq) liquide; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse. Les gaz sont considérés comme parfaits.

#### **Notations:**

- $x_i$ : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y<sub>i</sub>: la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant \* signifie corps pur.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- ECS: électrode au calomel saturé.

#### Constantes physiques:

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ .
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- Pression standard:  $p^{\oplus} = 1 bar$ .

#### Données numériques :

- *Masses molaires atomique (en g.mol*<sup>-1</sup>) *de : Pb : 207,19 ; Te : 127,60.*
- Enthalpies molaires standard de fusion supposées indépendantes de la température.
  - $\triangleright$  de Te solide :  $\Delta_{fus}H_m^{\ominus}(Te,sd)=17,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$
  - $\triangleright$  de Pb solide:  $\Delta_{fus}H_m^{\oplus}(Pb,sd) = 4,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Enthalpie molaire standard de vaporisation de Pb liquide :  $\Delta_{vap}H_m^{\Leftrightarrow}(Pb,liq) = 179,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- L'enthalpie libre standard de formation de Te solide :  $\Delta_f G_m^{\oplus} (Te, sd) = 0 \ kJ.mol^{-1} \ supposée$  indépendante de la température.

#### À 298K.

- *Produit ionique de l'eau Ke* =  $10^{-14}$ .
- Les  $pK_a$  de  $H_2Te$  et  $HTe^-$  ont pour valeurs, respectivement : 2,64 et 11,00.
- Potentiels redox standard (à pH = 0):

Couple	Te <sub>(sd</sub>	$Te_2^{2-}$	$Te_2^{2-}/Te^{2-}$	$Te_2^{2-}/H_2Te$	$Te_2^{2-}/HTe^-$	$H_2O/H_{2(g)}$
E <sup>⊕</sup> (V/ES	H) -0	,840	-1,445	-0,640	-0,800	0

• 
$$\frac{R \times T}{F} \times Ln(x) = 0.06 \times \log_{10}(x)$$
 (en V).

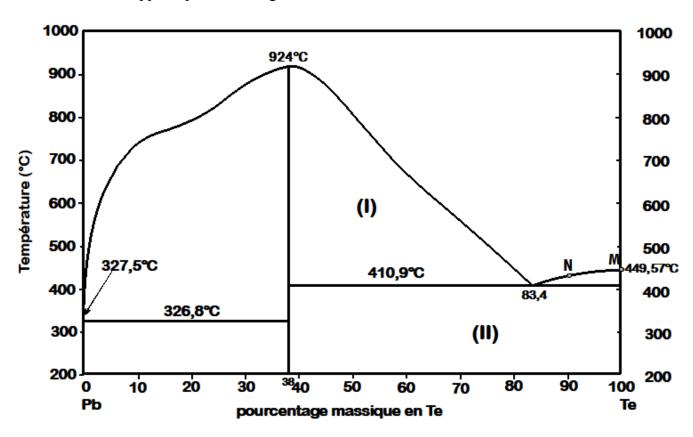
#### **Conversion:**

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

La recherche autour du tellure a souvent été freinée par l'odeur caractéristique d'ail pourri que possède cet élément. Malgré cela, les applications du tellure ne manquent pas. Sous forme de suboxyde, le tellure est utilisé dans le revêtement des DVD et autres disques réinscriptibles. Des couches minces des panneaux photovoltaïques sont composées de tellurure de cadmium. Sa capacité à transformer la chaleur en électricité, quand il est sous forme de tellurure de bismuth, est employée dans les systèmes de réfrigération portables.

# Étude du système Pb-Te

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases solide-liquide du système Pb-Te sous la pression de 1 bar. On suppose que les mélanges sont idéaux.



### Questions préliminaires

1) Que peut-on dire de la solubilité du tellure dans le plomb à l'état solide ?

Les deux solides sont totalement non solubles.

2) Déterminer la formule du composé défini à %w<sub>Te</sub> = 38% et préciser la nature de sa fusion.

La fraction massique en Te = 0.38

0,38g de Te solide → 1g de mélange solide

$$n_{Te}^{sd} = \frac{0.38}{M_{Te}}$$

0,62g de Pb solide  $\rightarrow$   $n_{Pb}^{sd} = \frac{0,62}{M_{Pb}}$ 

$$n_{Pb}^{sd} = \frac{0.62}{M_{Pb}}$$

$$x_{Te}^{sd} = \frac{0.38}{0.38 + 0.62 \times \frac{M_{Te}}{M_{Pb}}} = \frac{0.38}{0.38 + 0.62 \times \frac{127,60}{207,19}} = 0.5$$

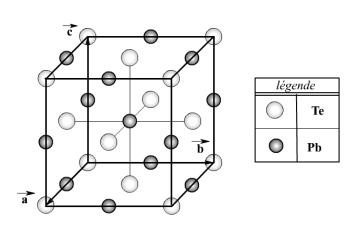
La formule du composé défini est : PbTe sa fusion est congruente.

# 4nnée : 2018-2019

### Cristallographie

L'étude cristallographique du composé défini de la question précédente, montre qu'il cristallise dans le système cubique avec un paramètre a = 646,1 pm. Les atomes de tellure sont situés aux sommets et aux centres des faces de la maille alors que les atomes de plomb occupent les positions de coordonnées réduites suivantes : (1/2,0,0); (0,0,1/2); (0,1/2,0) et (1/2,1/2,1/2)

3) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



4) Déterminer le nombre de motifs (groupements formulaires par maille).

$$n_{atom}(Te) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{atom}(Pb) = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

La formule cristallographique est  $Pb_4Te_4$  c'est-à-dire cette maille présente 4 motifs PbTe.

5) Déterminer la coordinence de Pb par rapport à Te.

La coordinence de Pb = 6 car il est entouré par six atomes Te.

6) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.

$$\rho = \frac{n_{atom} (Te) \times M_{Te} + n_{atom} (Pb) \times M_{Pb}}{N_A \times a^3} \text{ ou bien } \rho = \frac{n_{motif} (PbTe) \times M_{PbTe}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique : 
$$\rho = \frac{4 \times (207,19 + 127,60)}{6,02 \times 10^{23} \times (6,46 \times 10^{-8})^3} = 8,25 \text{ g.cm}^{-3}$$

La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde  $\lambda = 154$  pm, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à 23,8°.

7) Déterminer les indices de Miller de la famille de plans réticulaires diffractant correspondant à cette réflexion.

Relation de Braag : 
$$2 \times d_{hkl} \times sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$$

$$d_{hkl} = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times sin(\theta_{hkl})}$$

$$n_D = 1$$

$$\theta_{hkl} = \frac{23.8}{2} = 11.9^{\circ}$$

$$d_{hkl} = \frac{1.54}{2 \times sin(11.9)} = 3.73 \text{ Å} = 373 \text{ pm}$$

En plus, pour un système cubique :  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$  $h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_{\cdots}}\right)^2$ 

Application numérique :

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{646,1}{373}\right)^2 = 3 \implies h=1, k=1 \text{ et } l=1$$

# Étude des caractéristiques du diagramme binaire

8) Préciser la nature des phases présentes dans les domaines numérotés (I) et (II).

Domaine (I): liquide et PbTe solide. Domaine (II): PbTe solide et Te solide.

9) Qu'appelle-t-on le point correspondant au pourcentage pondérale 83,4% en Te?

C'est le point eutectique.

10) Écrire l'équation de la transformation obtenue à 410,9°C.

$$PbTe_{(sd)} + Te_{(sd)} = liquide(\%w_{Te} = 83,4\%)$$

- 11) On chauffe 5 mol d'un mélange binaire Pb-Te de fraction massique en Te, w<sub>Te</sub> = 0,6 jusqu'à la température 300°C.
  - a) Déterminer à cette température la composition et la quantité de matière en mol de chacune des phases présentes.

Par lecture du diagramme on a :

Conversion à l'échelle des fractions molaires :

$$x_{Te}^{sd} = \frac{0.6}{0.6 + 0.4 \times \frac{M_{Te}}{M_{Pb}}} = \frac{0.6}{0.6 + 0.4 \times \frac{127,60}{207,19}} = 0.7$$

La règle des segments inverses :

Conversion a l'echelle des fractions molaires :

La fraction massique en Te = 0,6
$$x_{Te}^{sd} = \frac{0,6}{0,6+0,4\times\frac{M_{Te}}{M_{Pb}}} = \frac{0,6}{0,6+0,4\times\frac{127,60}{207,19}} = 0,7$$

$$\begin{cases} \frac{n^{Te}}{n^{(Te+Pb)}} = \frac{2}{3} \\ n^{Te} + n^{(Te+Pb)} = 5 \text{ mol} \end{cases}$$

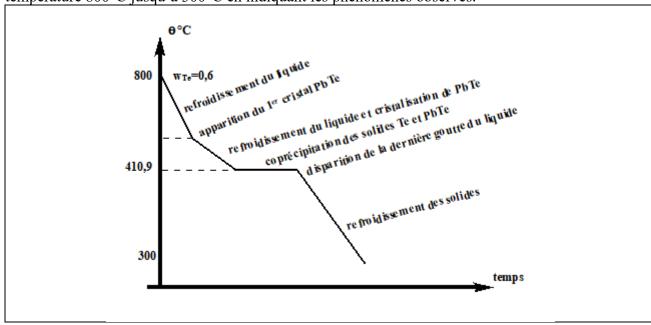
$$n^{Te} = 2 \text{ mol}$$

$$n^{(Te+Pb)} = 3 \text{ mol} \Rightarrow n^{PbTe} = \frac{n^{(Te+Pb)}}{2} = 1,5 \text{ mol}$$

b) Déduire le nombre de mole de Te dans chacune des phases.

$$n_{Te}^{Te pur} = 2 \ mol$$
 dans la phase contenant Te pur.  
 $n_{Te}^{(PbTe)} = \frac{n^{(Te+Pb)}}{2} = 1,5 \ mol$  dans le composé défini.

c) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique relative au refroidissement de ce mélange de la température 800°C jusqu'à 300°C en indiquant les phénomènes observés.



Page 5 sur 12

## Étude des équilibres solide-liquide

12) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de Te au point M sur le diagramme ? Au point M :  $\mu_{Te}^{*,liq} = \mu_{Te}^{*,sd}$ 

Au point M : 
$$\mu_{Te}^{*,liq} = \mu_{Te}^{*,sd}$$

a) Établir en ce point, l'expression donnant l'entropie molaire de fusion en fonction de la température.

À l'équilibre 
$$\mu_{Te}^{*,liq} = \mu_{Te}^{*,sd}$$

$$H_m^{*,liq} - T \times S_m^{*,liq} = H_m^{*,sd} - T \times S_m^{*,sd}$$

$$\Delta_{fus} S_m^* \left( Te \right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^* \left( Te \right)}{T}$$

b) Calculer sa valeur.

$$\Delta_{fus}S_{m}^{*}(Te) = \frac{17,38}{(449,57+273)} = 0,024 \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}$$

13) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de Te au point N de coordonnée (90,432) sur le diagramme?

Au point N : 
$$\mu_{Te}^{liq} = \mu_{Te}^{sd}$$

a) Déduire de la relation précédente, l'expression donnant la fraction molaire de Te en phase liquide en équilibre avec le solide.

$$\mu_{Te}^{\ominus,liq}(T) + R \times T \times Ln(x_{Te}) = \mu_{Te}^{\ominus,sd}(T)$$

$$Ln(x_{Te}) = \frac{\mu_{Te}^{\ominus,sd}(T) - \mu_{Te}^{\ominus,liq}(T)}{R \times T}$$

$$x_{Te} = Exp\left(\frac{\mu_{Te}^{\ominus,sd}(T) - \mu_{Te}^{\ominus,liq}(T)}{R \times T}\right)$$

b) Déterminer alors la valeur du potentiel chimique standard de Te<sub>(liq)</sub> à 432°C.

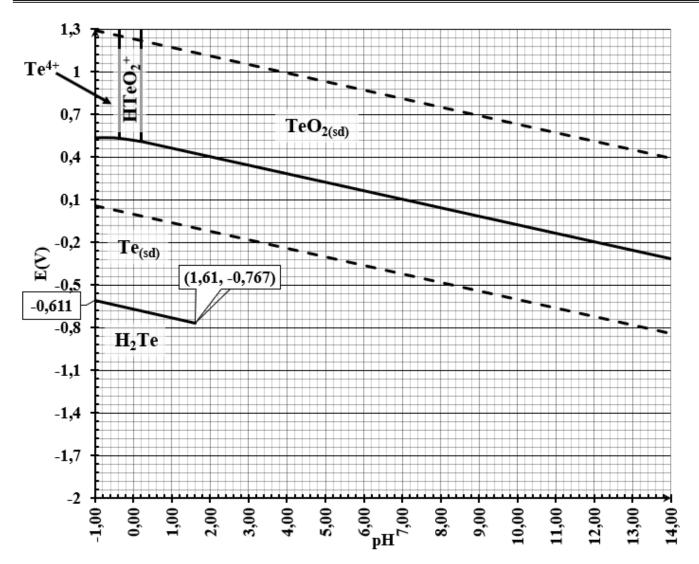
$$\begin{split} x_{\text{Te}} &= \frac{90/127,60}{90/127,60+10/207,19} = 0,94 \\ \mu_{\text{Te}}^{\oplus,\text{liq}} \left(705K\right) &= \mu_{\text{Te}}^{\oplus,\text{sd}} \left(705K\right) - 8,314 \times 10^{-3} \times (705) \times \text{Ln} \left(0,94\right) = 0,363 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{split}$$

## Diagramme de Pourbaix

On se propose de compléter la construction du diagramme potentiel-pH simplifié du tellure pour une concentration totale en atomes de tellure dissous  $C_{tra} = 5.25 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Les entités considérées sont :  $Te_{(sd)}$ ,  $TeO_{2(sd)}$ ,  $Te_{(aq)}^{4+}$ ,  $HTeO_{2(aq)}^{+}$ ,  $Te_{2(aq)}^{2-}$ ,  $Te_{(aq)}^{2-}$ ,  $H_2Te_{(aq)}$  et  $HTe_{(aq)}^{-}$ 

Sur les droites frontières entre les entités dissoutes, la convention choisie est l'égalité des concentrations en élément tellure.



#### I- Pour les valeurs de $pH \le 1,61$

1) Donner l'équation de la frontière E<sub>1</sub> séparant les espèces Te<sub>(sd)</sub> et H<sub>2</sub>Te<sub>(aq)</sub>.

$$Te_{(sd)}/H_2Te_{(aq)}: Te_{(sd)} + 2H^+ + 2e^- = H_2Te_{(aq)}$$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_{1} = E_{1}^{\ominus} + \frac{0.06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{\left[ H^{+} \right]^{2}}{\left[ H_{2} T e \right]} \right) = E_{1}^{\ominus} - 0.03 \times \log_{10} \left( C_{tra} \right) - 0.06 \times pH$$

2) Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode  $E_1^{\oplus}$  du couple  $\left(Te_{(sd)}/H_2Te_{(aa)}\right)$ .

$$E_1 = E_1^{\oplus} - 0.03 \times \log_{10} (C_{tra}) - 0.06 \times pH$$
  
$$E_1^{\oplus} = E_1 + 0.03 \times \log_{10} (C_{tra}) + 0.06 \times pH$$

Du diagramme : à pH = 1,61 → E₁=-0,767 V

$$E_1^{\oplus} = -0.767 + 0.03 \times \log_{10}(5.25 \times 10^{-3}) + 0.06 \times 1.61 = -0.739 V$$

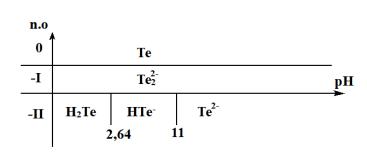
Ou bien

Du diagramme : à pH = -1 → E₁=-0,611 V

$$E_1^{\oplus} = -0.611 + 0.03 \times \log_{10} (5.25 \times 10^{-3}) + 0.06 \times (-1) = -0.739 V$$

#### II- Pour les valeurs de $pH \ge 1,61$

3) Classer les entités  $Te_{(sd)}$ ,  $Te_{2(aq)}^{2-}$ ,  $Te_{(aq)}^{2-}$ ,  $H_2Te_{(aq)}$  et  $HTe_{(aq)}^-$  par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et donner les différentes positions (valeurs de pH) des frontières verticales.



4) Identifier les différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH si nécessaire.

$$Te_2^{2-}/H_2Te_{(aq)}: Te_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- = 2H_2Te_{(aq)}$$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_{2} = E_{2}^{\oplus} + \frac{0.06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{\left[ Te_{2}^{2-} \right] \times \left[ H^{+} \right]^{4}}{\left[ H_{2}Te \right]^{2}} \right)$$

 $\begin{cases} 2 \times \left[ T e_2^{2-} \right] = \left[ H_2 T e \right] & \text{convension de frontière} \\ C_{tra} = 2 \times \left[ T e_2^{2-} \right] + \left[ H_2 T e \right] \end{cases}$ 

$$\left[Te_2^{2-}\right] = \frac{C_{tra}}{4}$$
 et  $\left[H_2Te\right] = \frac{C_{tra}}{2}$ 

$$E_2 = -0.64 - 0.03 \times \log_{10} \left( C_{tra} \right) - 0.12 \times pH$$

$$E_2 = -0.57 - 0.12 \times pH$$

$$E_2 = -0.57 - 0.12 \times pH$$

$$Te_2^{2-}/Te^{2-}: Te_2^{2-} + 2e^{-} = 2Te^{2-}$$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_4 = E_4^{\ominus} + \frac{0.06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{\left[ Te_2^{2-} \right]}{\left[ Te^{2-} \right]^2} \right)$$

 $\begin{cases} 2 \times \left[ Te_2^{2-} \right] = \left[ Te^{2-} \right] & \text{convension de frontière} \\ C_{tra} = 2 \times \left[ Te_2^{2-} \right] + \left[ Te^{2-} \right] \end{cases}$ 

$$\left[Te_2^{2-}\right] = \frac{C_{tra}}{4}$$
 et  $\left[Te^{2-}\right] = \frac{C_{tra}}{2}$ 

$$E_4 = -1,45 - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra})$$

$$E_4 = -1,38 V$$

$$Te_2^{2-}/HTe^-: Te_2^{2-} + 2H^+ + 2e^- = 2HTe^-$$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_{3} = E_{3}^{\ominus} + \frac{0.06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{\left[ Te_{2}^{2-} \right] \times \left[ H^{+} \right]^{2}}{\left[ HTe^{-} \right]^{2}} \right)$$

 $\begin{cases} 2 \times \left[ Te_2^{2^-} \right] = \left[ HTe^- \right] & \text{convension de frontière} \\ C_{tra} = 2 \times \left[ Te_2^{2^-} \right] + \left[ HTe^- \right] \end{cases}$ 

$$\left[C_{tra} = 2 \times \left[Te_2^{2^-}\right] + \left[HTe^-\right]\right]$$

$$[Te_2^{2-}] = \frac{C_{tra}}{4}$$
 et  $[HTe^-] = \frac{C_{tra}}{2}$ 

$$E_3 = -0.80 - 0.03 \times \log_{10} (C_{tra}) - 0.06 \times pH$$

$$E_3 = -0,73 - 0,06 \times pH$$

$$Te_{(sd)}/Te_2^{2-}: 2Te_{(sd)} + 2e^- = Te_2^{2-}$$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_5 = E_5^{\oplus} - 0.03 \times \log_{10} \left( \left[ Te_2^{2-} \right] \right)$$

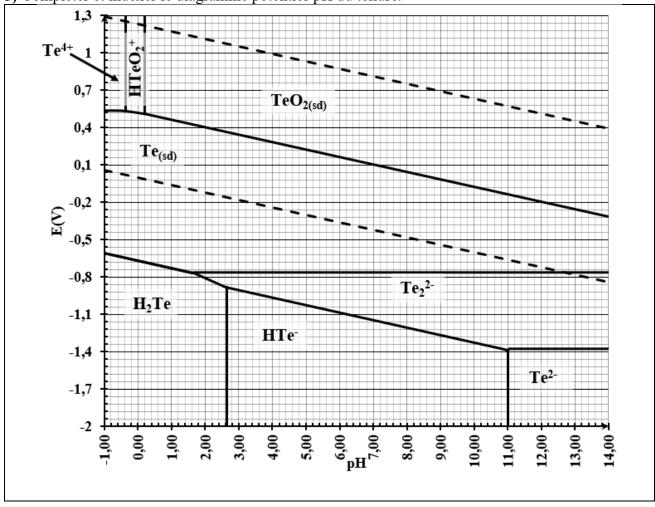
$$C_{tra} = 2 \times \left[ Te_2^{2-} \right] \rightarrow \left[ Te_2^{2-} \right] = \frac{C_{tra}}{2}$$

$$E_5 = E_5^{\ominus} - 0.03 \times \log_{10} \left( \frac{C_{tra}}{2} \right)$$

$$E_5 = -0.84 - 0.03 \times \log_{10} \left( \frac{C_{tra}}{2} \right)$$

$$E_5 = -0.76 V$$

5) Compléter et indexer le diagramme potentiel-pH du tellure.



6) Discuter la stabilité de l'ion  $Te_2^{2-}$  en solution aqueuse désaérée et écrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

L'intersection des frontières  $H_2O/H_2$  et  $Te_{(sd)}/Te_2^{2-}$ :

$$E_5 = E_b \implies -0.76 = -0.06 \times pH \implies pH=12.7$$

Pour pH > 12,7  $\rightarrow$  Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> est stable dans l'eau.

Pour 7 < pH <12,7 → Te<sub>2</sub><sup>2</sup>- est instable dans l'eau, il réagit en donnant

$$Te_2^{2-} + 2H_2O = 2Te_{(sd)} + H_{2(g)} + 2HO^{-}$$

Pour 1,61 < pH <7 → Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> est instable dans l'eau, il réagit en donnant

$$Te_2^{2-} + 2H^+ = 2Te_{(sd)} + H_{2(g)}$$

# Étude du comportement du couple redox HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Te :

Les expérimentations électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes :

- L'électrode (1) est une électrode au calomel à KCl saturé (E = 0,244 V/ESH).
- L'électrode (2) est une électrode de tellure.
- L'électrode (3) est constituée d'un fil de platine.

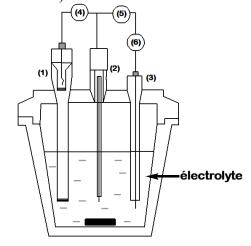
#### 7) Indiquer le nom:

• des électrodes (1), (2) et (3).

Électrode (1) : électrode de référence

Électrode (2): électrode de travail

Électrode (3) : contre électrode



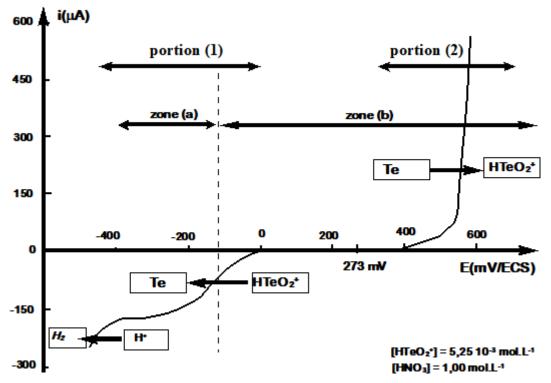
des appareils électriques (4), (5) et (6) reliés à ces électrodes.

(4): millivoltmètre

(5): générateur

(6): milliampèrmètre

On a enregistré, à l'aide du montage ci-dessus, la courbe courant-potentiel d'une électrode de tellure plongeant dans une solution aqueuse acide nitrique à  $(1,00 \text{ mol.L}^{-1})$  pour une concentration en HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup> de 5,25  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.



8) Indiquer pour chaque zone de la courbe le phénomène cinétiquement limitant.

Zone (a): transfert de masse.

**Zone (b)**: transfert électronique (charge).

9) Indiquer pour chaque portion de la courbe, le nom de la demi-réaction prépondérante.

Portion (1): réduction

**Portion (2)**: oxydation

10) Identifier les demis-réactions électrochimiques mises en jeu et placer les entités électroactives dans leurs cases convenables sur la figure de la page 10.

Sur la branche anodique : oxydation

$$Te_{(sd)} + 2H_2O \rightarrow HTeO_2^+ + 4e^- + 3H^+$$

Sur la branche cathodique : réduction

$$HTeO_2^+ + 4e^- + 3H^+ \rightarrow Te_{(sd)} + 2H_2O$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$

11) Quels sont les phénomènes responsables de l'apparition des paliers (plateaux) sur une courbe i-E? La diffusion, migration et convection.

12) De quel(s) paramètre(s) dépend la hauteur de ces paliers?

Le courant limite (hauteur du palier) est proportionnel à la concentration de l'entité consommée et au nombre d'électrons échangés.

13) Est-il possible de déduire graphiquement la valeur du potentiel d'équilibre à courant nul  $E_{i=0}(HTeO_2^+/Te)$ ? Justifier la réponse.

De l'allure de la courbe nous constatons que à cause des phénomènes de surtensions, toute une portion de la courbe correspond à un courant nul et par conséquent il est impossible de déduire graphiquement le potentiel d'équilibre du système  $HTeO_2^+/Te$ .

14) Prévoir la valeur du potentiel  $\left(E_{i=0}\left(HTeO_2^+/Te\right)\right)_{mes}$  obtenue expérimentalement sachant que le potentiel standard d'électrode du couple  $HTeO_2^+/Te$  vaut  $E^{\oplus}(HTeO_2^+/Te) = 0,551 \text{ V} / ESH$ . Placer la valeur trouvée sur la figure de la page 10.

La réduction de Te<sup>IV+</sup> en Te s'écrit :  $HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- = Te_{(sd)} + 2H_2O$ 

Le potentiel d'électrode par rapport à l'ESH s'écrit :

$$E_{i=0} \left( HTeO_{2}^{+} / Te \right) = E^{\oplus} \left( HTeO_{2}^{+} / Te_{(sd)} \right) + \frac{0.06}{4} \times \log_{10} \left( \left[ HTeO_{2}^{+} \right] \times \left[ H^{+} \right]^{3} \right)$$

$$E_{i=0}\left(HTeO_{2}^{+}/Te\right) = 0.551 + \frac{0.06}{4} \times \log_{10}\left(5.25 \times 10^{-3} \times 1^{3}\right) = 0.517V / ESH$$

La valeur du potentiel mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturée :

$$\left(E_{i=0}\left(HTeO_{2}^{+}/Te\right)\right)_{mes}=E_{i=0}\left(HTeO_{2}^{+}/Te\right)-E^{ref}=0,517-0,244=0,273\,V\,/\,ECS=273\,mV\,/\,ECS=100\,M$$

15) En déduire, à courant nul, la valeur de la :

a) Surtension anodique  $\eta_{0,a}$  (HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Te) de l'oxydation de Te La surtension s'écrit :  $\eta = E - E_{therm}$  de la figure de la page 10, on a E = 400 mV.  $\eta_{0,a} = 0,400 - 0,273 = 0,127 V$ 

**b)** Surtension cathodique  $\eta_{0,c}$  (HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Te) de la réduction de HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup>

De la figure de la page 10, on a E = 0 mV.

$$\eta_{0,c} = 0 - 0,273 = -0,273 V$$

#### FIN DE L'ÉPREUVE

# Page vide