

Concours National Commun – Session 2023 – Filière MP
Épreuve de Chimie

Partie 1

Structure cristalline du sélénure de zinc

1. Selon la figure 1, les ions Zn^{2+} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les ions Se^{2-} occupent la moitié des sites tétraédriques. Ainsi, il y a 4 atomes de zinc et 2 atomes de sélénium par maille.
2. La masse volumique de ZnSe en fonction des données est donnée par l'équation suivante :

$$\rho(ZnS) = \frac{4M(Zn) + 2M(Se)}{N_A(a(ZnSe))^3}$$

3. L'expression et la valeur du paramètre $a(ZnSe)$ de la maille sont :

$$a(ZnSe) = \sqrt[3]{\frac{4M(Zn) + 2M(Se)}{N_A\rho(ZnS)}} = 5.097\text{\AA}$$

Partie 2

Réactivité du sélénium

1. Le sélénium atomique

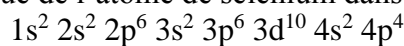
1.1 La composition du noyau le plus abondant en sélénium est donnée ci-dessous.

Nombre de protons	Nombre de neutrons	Nombre d'électrons	Nombre de nucléons
34	46	34	80

1.2 La masse molaire du mélange naturel de sélénium est :

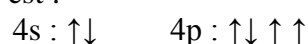
$$78,9594 \text{ g/mol.}$$

1.3 La configuration électronique de l'atome de sélénium dans son état fondamental est :



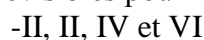
1.4 Cette configuration électronique indique que le sélénium appartient à la quatrième ligne du tableau périodique de Mendeleïev et à la famille de chalcogène.

Le remplissage des orbitales de valence des éléments de sélénium conformément aux trois règles Hund, Pauli et Klechkowski est :

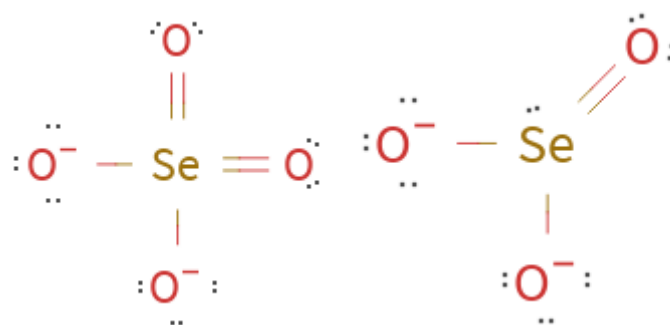


En vertu de la règle de Hund, une sous-couche à moitié remplie entraîne une configuration de spin maximale, ce qui lui confère une certaine stabilité. Par conséquent, l'ion stable du sélénium est Se^{2+} .

1.5 Les principaux états d'oxydation prévisibles pour le sélénium sont :

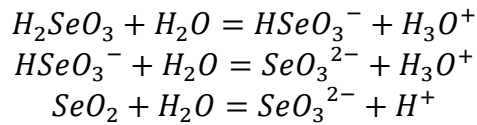


1.6 Les schémas de Lewis

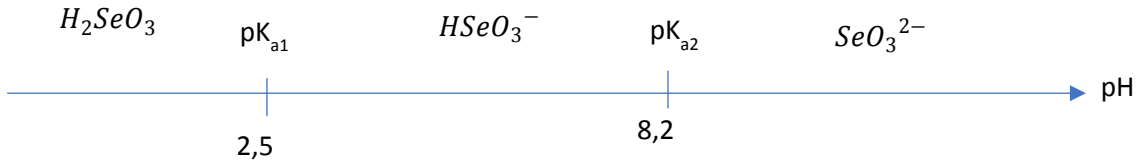


2. Le sélénium en solution aqueuse

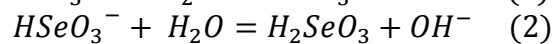
2.1 Les équations des réactions traduisant le comportement des ions sélénite sont :



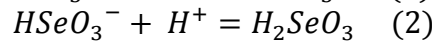
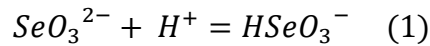
2.2 Le diagramme de prédominance et l'allure des courbes de distribution des espèces associées aux deux couples en fonction du de la solution.



2.3.1 Les deux réactions envisageables sont :



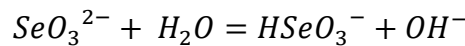
Où bien



La constante d'équilibre (K°_2) de la première réaction est de $10^{-5,8}$, tandis que la constante d'équilibre (K°_1) de la seconde réaction est de $10^{-11,5}$. En effet, la constante d'équilibre a cette expression :

$$K = \frac{10^{-14}}{10^{-pKa}}$$

2.3.2 L'équation de la réaction prépondérante est :



2.2.3 La composition du système à l'équilibre est :

$$[SeO_3^{2-}] = C = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Neutralité électrique :

$$[SeO_3^{2-}] + [OH^-] = [HSeO_3^-]$$

La conservation de la matière :

$$[SeO_3^{2-}] + [HSeO_3^-] = C$$

La contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la concentration en H_3O^+ ou en OH^- est négligeable. En effet, la première approximation, utilisée dans le calcul du pH, est justifiée car $C > 10^{-6,5} \text{ mol/L}$.

$$[HSeO_3^-] = [OH^-]$$

avec

$$[OH^-] = \sqrt{K^{\circ}_2 C} = 10^{-4,4} \text{ mol/L}$$

2.4 Les états d'oxydation du sélénium dans les espèces représentées dans le diagramme E-pH sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Espèces	H ₂ Se	HSe ⁻	Se	H ₂ SeO ₃	HSeO ₄ ⁻	HSeO ₃ ⁻	SeO ₄ ²⁻	SeO ₃ ²⁻
Etat d'oxydation	-II	0	0	IV	VI	IV	VI	IV

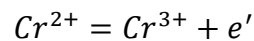
2.5. Les droites (1) et (2) délimitent la zone de stabilité de l'eau dans un diagramme de E-pH sont :

$$E = 1,23 - 0.006pH \quad (1)$$

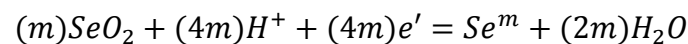
$$E' = -0.006pH \quad (2)$$

Lorsque on trace ces deux droites sur le digramme de E-pH de Se, on va constater que le sélénium à l'état d'oxydation 0 est stable en solution aqueuse, car son potentiel appartient à la zone de stabilité de l'eau.

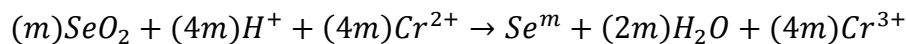
2.6 La demi-équation rédox du couple Cr³⁺/Cr²⁺ est :



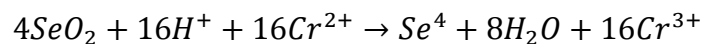
2.7 La demi-équation rédox du couple SeO₂/Se^m est :



2.8 en milieu acide, la réaction bilan est



Pour m=4,



3. Décomposition du tétrachlorure de sélénium

3.1 On a deux phases et trois constituants indépendants dans le système. A l'aide de la règle des phases de Gibbs, la variance est égale à 2. Il est possible d'établir deux facteurs intensifs sans altérer l'équilibre.

2.2 L'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz lorsque la pression totale diminue à température constante.

2.3 En raison du fait que la réaction chimique est endothermique dans le sens 1, une augmentation de la température, à pression constante, déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

2.4 Le déplacement d'équilibre dans le sens 1 est provoqué par l'ajout de tétrachlorure de sélénium solide à pression et à température constantes.

2.5 Si le dichlore gazeux était ajouté dans les mêmes conditions, l'équilibre se déplacerait dans le sens 2.

2.6.1 La constante d'équilibre de la réaction de décomposition du tétrachlorure de sélénium en fonction de la pression totale du système est déduite de la manière suivante :

$$K^\circ(T) = P_{SeCl_2} P_{Cl_2} = P_T^2 \left(\frac{n_{SeCl_2}}{n_T} + \frac{n_{Cl_2}}{n_T} \right) = P_T^2 (x_{SeCl_2} + x_{Cl_2}) = P_T^2$$

avec la somme des fractions molaires égale 1.

2.6.2 la valeur moyenne de l'enthalpie de réaction dans ce domaine de température pour la réaction de dissociation du tétrachlorure de sélénium est déduite de relation suivante :

$$B = \frac{-\Delta_r H^\circ(T)}{R}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ(T) = 32289,08J. mol^{-1}$$

2.6.3 les expressions de $\Delta_r G^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K = -2RT \ln(P_T) = \frac{-2RT}{\log(e)} \log(P_T) = -397,040T + 148696$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \frac{\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r G^\circ(T)}{T} = -397,040 + 180985,08T$$