- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

Le sujet de cette épreuve est constitué de deux parties indépendantes : la première partie est notée sur ***4 points***, la deuxième sur ***16 points***.

Le germanium, métalloïde stratégique

Le germanium pur, découvert en 1886 par le chimiste allemand Winkler, est un solide métalloïde blanc argenté cassant de la famille des cristallogènes. Il est relativement rare dans la croûte terrestre (Abondance naturelle : 1,5 ppm). Il est reconnu comme l'une des huit matières premières stratégiques indispensables en temps de guerre comme en temps de paix. Sa production mondiale, estimée à 120 tonnes en 2018 et largement dominée par la Chine, provient du traitement des poussières de combustion des fonderies de zinc et de cuivre, et des cendres de la combustion de certains types de charbon appelés vitrain.

Les propriétés de semi-conducteur attribuées au germanium (fortes variations de conductivité électrique en fonction du potentiel électrique) sont utilisées en électronique depuis 1948 (effet transistor) et en photovoltaïque. Le germanium est transparent dans le domaine de l'infrarouge et possède un indice de réfraction élevé, propriétés recherchées dans les appareillages de vision nocturne (optique infrarouge) et comme dopant de la silice dans le cœur des fibres optiques.

Données :

- Masse molaire atomique du germanium : $M(Ge) = 72,6 g.mol^{-1}$.
- Masse volumique du germanium : $\rho_{Ge} = 5,32.10^{3} kg.m^{-3}$.
- Numéro atomique de l'argon : $Z_{Ar} = 18$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$.
- Pression standard : $P° = 1 bar = 10^{5} Pa$.
- Température : $T(K) = \theta(°C) + 273$.

Partie 1

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1902 - Wadifa Info - page 1/6

Dans la maille élémentaire de germanium Ge représentée en perspective sur la figure 1, les atomes de germanium décrivent un réseau CFC et la moitié des sites tétraédriques. En assimilant les atomes à des sphères dures et en supposant que le contact a lieu entre un atome occupant un site tétraédrique et un atome formant ce site, le rayon r_{Ge} de l'atome de germanium est relié au paramètre a_{Ge} de la maille par $r_{Ge} = \frac{\sqrt{3}}{8} a_{Ge}$.

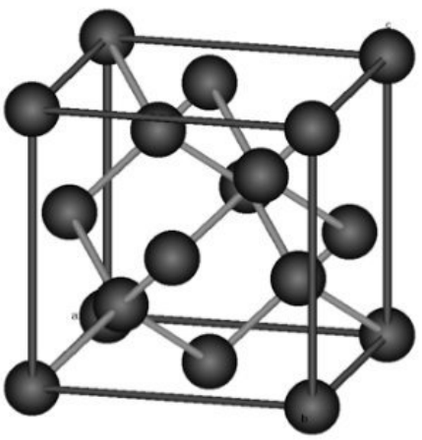

Figure 1 : maille élémentaire de germanium

1. Déterminer le nombre N_{Ge} d'atomes de germanium par maille élémentaire.

2. Exprimer la compacité C_{Ge} de la maille du germanium en fonction de r_{Ge} et a_{Ge}. Calculer sa valeur numérique.

3. Exprimer la masse volumique ρ_{Ge} du germanium. En déduire le paramètre a_{Ge} de la maille en fonction de N_{Ge}, N_A, M_{Ge} et ρ_{Ge}. Calculer sa valeur numérique.

4. Calculer le rayon atomique r_{Ge} du germanium. Le comparer à la valeur tabulée de $125pm$.

Partie 2 : Préparation du germanium

1. L'atome de germanium

Le germanium appartient à la colonne du carbone ${}_6C$ et à la période du potassium ${}_{19}K$.

1.1. Justifier que le numéro atomique de l'élément Ge est $Z_{Ge} = 32$.

1.2. Donner la configuration électronique de l'atome de germanium dans son état fondamental en fonction de celle de l'argon. En déduire les coordonnées de cet élément dans la classification périodique.

1.3. Donner de même la configuration électronique de l'ion Ge^{2+}.

1.4. Quelle est la configuration électronique externe de cet atome ? Comparer cette configuration à celle du carbone et commenter.

1.5. Le germanium est-il dia ou paramagnétique ? Justifier.

1.6. Le carbone C, le silicium Si, le germanium Ge, l'étain Sn et le plomb Pb sont des éléments de la même colonne de la classification périodique. Classer les éléments de cette colonne par ordre croissant,

- d'énergie de première ionisation ;
- d'électronégativité ;
- de rayon covalent.

1.7. Le germanium réagit avec un halogène ($X = Cl$; Br ; I) pour donner des molécules GeX_4.

1.7.1. Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule AX_nE_m et schéma).

1.7.2. Ces molécules sont-elles polaires ? Justifier.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1902 - Wadifa Info - page 2/6

1.7.3. Commenter l'évolution des températures de fusion des composés de formule GeX_4 suivants :

GeX_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeI_4
$T_f(°C)$	-49,5	26,1	144

2. Préparation du germanium

On prépare le germanium à partir de ses minerais (argyrodite, germanite et reniérite) en les traitant par l'acide chlorhydrique concentré ; le tétrachlorure de germanium formé est purifié par distillation fractionnée, puis hydrolysé en hydroxyde, et finalement réduit à l'état métallique par l'hydrogène en atmosphère inerte.

Le germanium s'oxyde en présence de dioxygène et donne deux oxydes, l'oxyde germaneux GeO et l'oxyde germanique GeO_2. Les équations bilans de cette oxydation sont :

$$2Ge_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{GeO}_{(s)} \qquad (1)$$

$$2GeO_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{GeO}_{2(s)} \qquad (2)$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les enthalpies libres standard de réaction des réactions (1) et (2) sont respectivement, en $kJ.mol^{-1}$, $\Delta_r G_1^0(T) = -510 + 0{,}130\ T$ et $\Delta_r G_2^0(T) = -594 + 0{,}226\ T$ avec T la température en K.

2.1. En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?

2.2. Quel est le nombre d'oxydation du germanium dans les espèces Ge, GeO et $\mathrm{GeO_2}$? En déduire que les deux équilibres (1) et (2) correspondent à des réactions d'oxydoréduction.

2.3. Tracer les droites d'Ellingham, $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ en fonction de T, des deux couples $\mathrm{GeO}_{(s)} / Ge_{(s)}$ et $\mathrm{GeO}_{2(s)} / \mathrm{GeO}_{(s)}$. Sachant qu'un oxyde est réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe au-dessous de la sienne, montrer que l'oxyde germaneux est instable et se dismute pour une température $T < T_d$, où T_d est une température que l'on évaluera. Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation de l'oxyde germaneux, noté (3). Exprimer l'enthalpie libre $\Delta_r G_3^0(T)$ de cette réaction en fonction de la température T.

2.4. On considère maintenant l'équilibre (4) d'équation bilan :

$$Ge_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons \mathrm{GeO}_{2(s)} \qquad (4)$$

Exprimer l'enthalpie libre $\Delta_r G_4^0(T)$ de l'équilibre (4). Dans quel domaine de température l'équilibre (4) est-il à envisager ?

2.5. Exprimer et calculer les pressions de corrosion du germanium et de l'oxyde germaneux à la température $950°C$. Conclure.

2.6. Le germanium est préparé par réduction de l'oxyde germanique GeO_2 par le dihydrogène. Cette réduction se fait par deux équilibres successifs à $950K$ en faisant intervenir l'oxyde germaneux GeO :

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1902 - Wadifa Info - page 3/6

$GeO_{2(s)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons \mathrm{GeO_{(s)}} + \mathrm{H_2O_{(g)}}$ (6) ; $\Delta_r H_6^0 = 50{,}2\ kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_r G_6^0(T) = 55 - 0{,}059\ T$

$GeO_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons \mathrm{Ge_{(s)}} + \mathrm{H_2O_{(g)}}$ (7) ; $\Delta_r H_7^0 = 8{,}36\ kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_r G_7^0(T) = 13 - 0{,}011\ T$

Les enthalpies libres $\Delta_r G_6^0(T)$ et $\Delta_r G_7^0(T)$ sont en $kJ.mol^{-1}$ et la température T en K.

2.6.1. Calculer les deux constantes d'équilibre K_6^0 et K_7^0 respectives des équilibres (6) et (7). Dans la suite, on prendra $K_6^0 = 1{,}142$ et $K_7^0 = 0{,}724$.

2.6.2. Exprimer les deux constantes d'équilibre K_6^0 et K_7^0 en fonction des pressions partielles $P(H_2)$ et $P(H_2O)$.

2.6.3. Justifier que les deux équilibres (6) et (7) ne peuvent pas être simultanés.

2.6.4. Calculer la variance du système contenant initialement l'oxyde de germanique $GeO_{2(s)}$ et le dihydrogène. Commenter le résultat obtenu.

2.6.5. Afin d'optimiser le rendement de la production du germanium, a-t-on intérêt à travailler à haute ou à basse température ? Justifier alors le choix de la température $T = 950K$. On rappelle la loi de Van't Hoff : $\frac{dLn(K°(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H°(T)}{RT^2}$.

2.6.6. Quel est l'effet de la pression sur les équilibres (6) et (7) ?

2.6.7. Une enceinte de volume constant, initialement vide et maintenue à température constante, contient initialement $n_0 = 1\ mol$ d'oxyde germanique $GeO_{2(s)}$. On y ajoute progressivement la quantité n (en mol) de dihydrogène. On observe les équilibres (6) et (7). On introduit la grandeur $y = \frac{P(H_2)}{P(H_2O)}$. On note P la pression totale du système.

2.6.7.1. Justifier que l'équilibre (6) s'établit immédiatement et que l'équilibre (7) ne s'établit pas. Que vaut alors y ?

2.6.7.2. Pour quelle valeur n_1 de n l'équilibre (6) est-il rompu ?

2.6.7.3. Pour quelle valeur n_2 de n l'équilibre (7) a-t-il lieu ? Que vaut alors y ?

2.6.7.4. Exprimer y en fonction de n pour $n_1 \le n \le n_2$.

2.6.7.5. Pour quelle valeur n_3 de n l'équilibre (7) est-il rompu ?

2.6.7.6. Exprimer y en fonction de n pour $n \ge n_3$.

2.6.7.7. Tracer l'allure de la courbe y en fonction de n. Préciser les points particuliers.

2.6.7.8. Dans l'enceinte où l'on a fait le vide et maintenue à $950K$ et contenant initialement $n_0 = 1\ mol$ d'oxyde germanique, on introduit $n = 1{,}5\ mol$ de dihydrogène gazeux. Déterminer, en nombre de moles, la quantité de matière de chaque constituant à l'état final du système.

3. Diagramme binaire solide-liquide germanium - silicium

Le germanium forme avec le silicium un mélange binaire. La figure 2 donne le diagramme de phases isobare solide-liquide du binaire $Ge-Si$ obtenu à

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1902 - Wadifa Info - page 4/6

pression atmosphérique ($P = 1bar$). $w(Si)$ représente la fraction massique du silicium.

3.1. Donner la nature et la constitution des phases en équilibre dans les différents domaines du diagramme : (D_1), (D_2) et (D_3). Calculer la variance du système pour chaque domaine. Comment se nomment les courbes de changement d'état (C_1) et (C_2) ?

3.2. Évaluer les températures de fusion du germanium pur ($T_f(Ge)$) et du silicium pur ($T_f(Si)$) à la pression atmosphérique.

3.3. On considère trois mélanges liquides contenant respectivement 0%, 40% et 100% en masse de silicium chauffé jusqu'à $1450°C$ puis refroidi jusqu'à $900°C$. Tracer schématiquement les courbes d'analyse thermique lors du refroidissement de ce mélange entre $1450°C$ et $900°C$. Indiquer la nature des phases en équilibre ainsi que la variance dans les différentes parties de la courbe.

3.4. Un alliage $Ge-Si$ est obtenu en mélangeant $8,43g$ de silicium et $12,65g$ de germanium à la température $900°C$.

3.4.1. Calculer la fraction massique de silicium dans le mélange.

3.4.2. On chauffe cet alliage. À quelle température apparaît la première goutte de liquide ? Déterminer la composition de cette goutte.

3.4.3. L'alliage $Ge-Si$ est maintenant chauffé à $1280°C$. Déterminer les masses des phases en présence et la masse de chaque constituant de chaque phase à cette température.

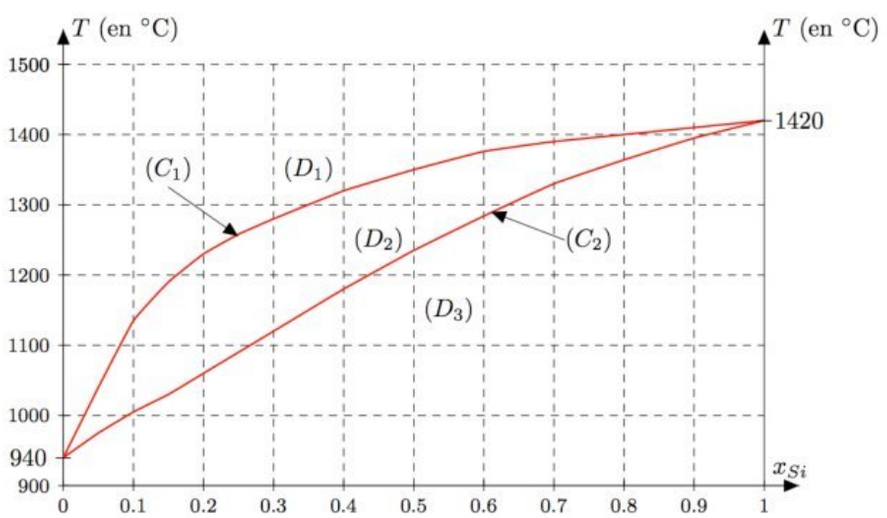

Diagramme binaire Ge-Si

Figure 2

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1902 - Wadifa Info - page 5/6

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me