- *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 sélénium,
Un oligoélément, toxique, mais indispensable !

Le sélénium Se (Selene, « déesse grecque de la Lune ») fut découvert et identifié par le chimiste suédois J. J. Berzélius en 1817 alors qu'il travaillait à établir les propriétés du tellure (Tellus, « déesse grecque de la Terre »). Berzelius décida de nommer ce nouvel élément en raison de sa présence conjuguée dans la nature avec le tellure, comme le sont la Terre et la Lune dans l'Univers.

Considéré comme absolument toxique et indésirable, le sélénium est, aux doses convenables, un oligoélément indispensable à la santé humaine et animale, par ses vertus pharmaceutiques. On en trouve dans les rognons de bœuf, l'ail, le poisson et les mollusques.

L'utilisation majeure du sélénium, dont la production est dominée par la Chine et le Japon, réside dans les composants électroniques et les photocopieurs, mais il est aussi largement utilisé dans la verrerie, les pigments, le caoutchouc, les alliages métalliques, les industries pétrolières et textiles, en médecine et en photographie.

Données :

- Masse molaire atomique du sélénium : $M(Se) = 78,96 g.mol^{-1}$.
- Masse molaire atomique du zinc : $M(Zn) = 65,38 g.mol^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$.
- Numéro atomique de l'oxygène : $Z(O) = 8$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Constante d'autoprotolyse de l'eau : $pK_e = 14,0$.
- Potentiel de frontière des couples de l'eau à $298K$ et sous $P(O_2) = P(H_2) = 1bar$: $E\left(H^+_{(aq)} / H_{2(g)}\right) = -0,06pH$ et $E\left(O_{2(g)} / H_2O_{(l)}\right) = 1,23 - 0,06pH$.

L'épreuve est composée de deux parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

La partie 1 est notée sur ***4 points***, la partie 2 sur ***16 points***.

Partie 1
Structure cristalline du séléniure de zinc

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1910 - Wadifa Info - page 1/5

Le séléniure de zinc $ZnSe$ est un composé prometteur pour la fabrication de laser miniature. Il cristallise dans une structure zinc blende. Dans cette structure, 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 comme le montre la figure 1. Le paramètre de la maille conventionnelle élémentaire est noté $a(ZnSe)$. La masse volumique de $ZnSe$ est $\rho(ZnSe) = 5,263 g.cm^{-3}$.

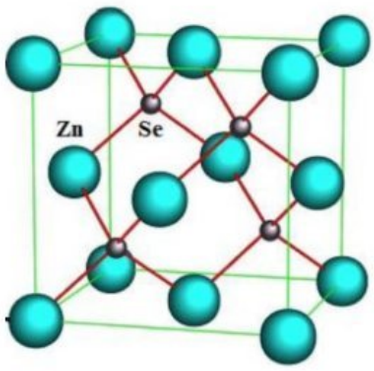

Figure 1 : Maille représentative de la structure de la blende $ZnSe$.

1. Déterminer le nombre d'atomes de zinc et celui de sélénium par maille de $ZnSe$.

2. Exprimer littéralement la masse volumique $\rho(ZnSe)$ de $ZnSe$ en fonction des données.

3. En déduire l'expression du paramètre $a(ZnSe)$ de la maille. Calculer sa valeur numérique.

Partie 2
Réactivité du sélénium

1. Le sélénium atomique

À l'état naturel, le sélénium est sous forme d'un mélange de plusieurs isotopes. Le tableau ci-dessous donne la composition du mélange en isotopes avec leurs pourcentages isotopiques respectifs.

Isotope	$^{74}_{34}Se$	$^{76}_{34}Se$	$^{77}_{34}Se$	$^{78}_{34}Se$	$^{80}_{34}Se$	$^{82}_{34}Se$
Pourcentage isotopique x_A (en %)	0,89	9,37	7,63	23,77	49,61	8,73
Masse molaire M $(g.mol^{-1})$	73,9225	75,9192	76,9199	77,9173	79,9165	81,9167

1.1. Donner la composition du noyau de sélénium le plus abondant.

1.2. Calculer la masse molaire du mélange naturel de sélénium.

1.3. Donner la configuration électronique de l'atome de sélénium dans son état fondamental. Localiser cet atome dans la classification périodique.

1.4. Donner, en le justifiant, le remplissage des orbitales atomiques de valence de l'élément sélénium. Quel ion stable le sélénium est-il susceptible de former ? Justifier et donner la configuration électronique de cet ion.

1.5. Donner les principaux états d'oxydation prévisibles pour le sélénium.

1.6. Proposer les schémas de Lewis pour les ions sélénites SeO_3^{2-} et sélénates SeO_4^{2-} sachant que l'atome de sélénium est central.

2. Le sélénium en solution aqueuse

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1910 - Wadifa Info - page 2/5

Le dioxyde de sélénium SeO_2 est un solide à température et pression ambiantes. Il est très soluble dans l'eau, il donne l'acide sélénieux H_2SeO_3. Les ions sélénite en solution aqueuse se comportent comme une dibase. On note K_{a1} et K_{a2} les constantes d'acidité des couples respectifs $H_2SeO_3 / HSeO_3^-$ et $HSeO_3^- / SeO_3^{2-}$. On donne : $pK_{a1} = 2,5$ et $pK_{a2} = 8,2$.

2.1. Écrire les équations des réactions traduisant le comportement des ions sélénite.

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

2.3. On considère une solution aqueuse de sélénite de sodium de concentration $C = 10^{-3} mol.L^{-1}$.

2.3.1. Écrire les deux réactions (1) et (2) envisageables. Calculer leurs constantes d'équilibres respectives K_1^0 et K_2^0.

2.3.2. En comparant les constantes d'équilibre de ces deux réactions, écrire l'équation de la réaction prépondérante.

2.3.3. Déterminer, en justifiant les approximations faites, la composition du système à l'équilibre. Commenter.

La figure 2 donne le diagramme $E - pH$ du sélénium en milieu aqueux pour une concentration du tracé $C_t = 10^{-7} mol.L^{-1}$ (à la température $25°C$).

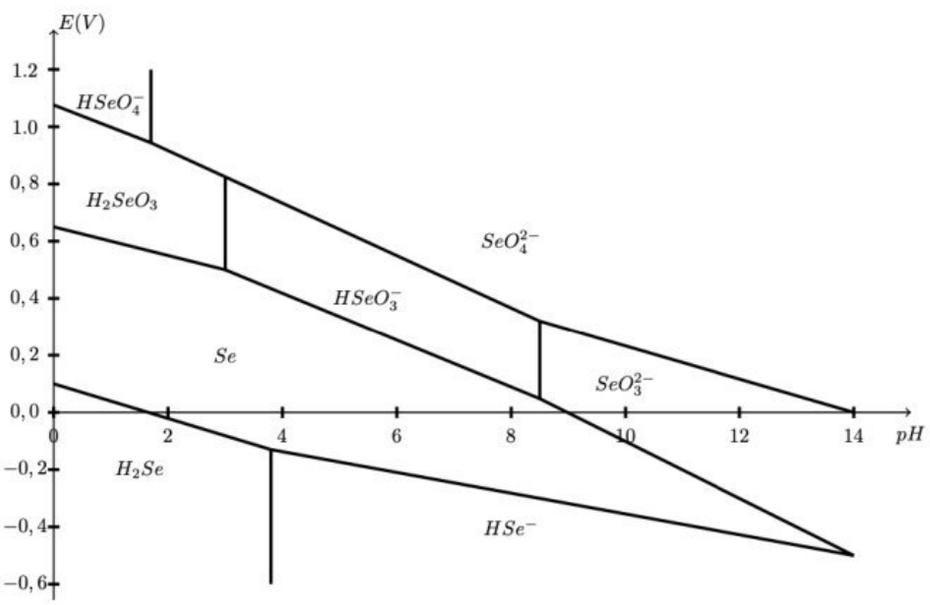

Figure 2 : Diagramme $E - pH$ de Se

2.4. Quels sont les états d'oxydation du sélénium dans les espèces représentées dans le diagramme $E - pH$?

2.5. Justifier que le sélénium à l'état d'oxydation 0 est stable en solution aqueuse.

Le dioxyde de sélénium SeO_2 est un oxydant doux qui peut oxyder les ions Cr^{2+} en ions Cr^{3+} en milieu acide.

2.6. Écrire la demi-équation rédox du couple Cr^{3+} / Cr^{2+}.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1910 - Wadifa Info - page 3/5

2.7. On désigne par m le nombre d'oxydation du sélénium dans la forme réduite de SeO_2, notée Se^m. Écrire la demi-équation rédox du couple SeO_2 / Se^m.

2.8. Sous quelle forme réduite SeO_2 se transforme-t-il, sachant que $7,69mL$ d'une solution de SeO_2 à $0,04mol.L^{-1}$ réagit exactement avec $12,3mL$ d'une solution de sulfate de chrome (II) à $0,1mol.L^{-1}$? Achever la formulation de l'équation d'oxydoréduction correspondante.

3. Décomposition du tétrachlorure de sélénium

Le tétrachlorure de sélénium se décompose en dichlorure de sélénium et dichlore selon la réaction d'équation bilan :

$$SeCl_{4(s)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} SeCl_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

Cette réaction est endothermique dans le sens direct (sens 1).

3.1. Calculer la variance de cet équilibre lorsqu'on le réalise à partir du tétrachlorure de sélénium solide pur. Commenter.

3.2. Justifier rigoureusement que la décomposition du tétrachlorure de sélénium est optimisée à basse pression si l'on maintient la température et la composition constantes.

3.3. Comment choisir la température pour favoriser la décomposition du tétrachlorure de sélénium à pression et composition constantes ?

3.4. À l'équilibre précédent, on ajoute, à température et pression constantes, du tétrachlorure de sélénium solide. Que se passe-t-il ?

3.5. Reprendre la question précédente si l'on ajoute dans les mêmes conditions du dichlore gazeux.

3.6. On étudie, en fonction de la température T (en K), la variation de la pression P (en bar) qui s'établit, à l'équilibre, au-dessus du tétrachlorure de sélénium. On obtient la relation :

$$log\frac{P}{P^0} = A + \frac{B}{T}$$

où $P_0 = 1\ bar$, $A = 10,37$ et $B = -3883,7\ K$.

3.6.1. Exprimer la constante d'équilibre $K^0(T)$ de la réaction de décomposition du tétrachlorure de sélénium en fonction de la pression totale P du système.

3.6.2. Déterminer la valeur moyenne de l'enthalpie de réaction dans ce domaine de température pour la réaction de dissociation du tétrachlorure de sélénium.

3.6.3. Déduire de la question précédente l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G^0(T)$ et celle de l'entropie $\Delta_r S^0(T)$ de réaction en fonction de la température.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1910 - Wadifa Info - page 4/5

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