

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 Mathématiques et physique

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_i : 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 : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masses molaires (en g.mol^{-1}) de : Bi_2Te_3 : 800,8 ; Bi_2Se_3 : 654,9 ; $\text{K}_2\text{Te} = 205,8$.
- Rayons ioniques (pm) : $\text{Te}^{2-} = 221$; $\text{K}^+ = 138$.
- Enthalpie molaire standard de fusion de Bi_2Te_3 solide : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{sd}) = 120,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ supposée indépendante de la température.
- Enthalpie molaire standard de sublimation de Te solide : $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus (\text{Te}, \text{sd}) = 131,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie molaire standard de sublimation de K solide : $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus (\text{K}, \text{sd}) = 64,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Énergie de 1^{ère} ionisation de K : $E_{I_1} = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Affinités électroniques :

$$\text{Te}_{(\text{g})}^- \rightarrow \text{Te}_{(\text{g})} + e^- \quad EA_1 = 160,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Te}_{(\text{g})}^{2-} \rightarrow \text{Te}_{(\text{g})}^- + e^- \quad EA_2 = 646,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
- L'enthalpie standard de formation de K_2Te solide : $\Delta_f H_m^\ominus (\text{K}_2\text{Te}, \text{sd}) = -1539,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

À 298K,

- Potentiels rédox standard à $\text{pH} = 0$:

Couple	$\text{Te}^{4+}/\text{Te}_{(\text{sd})}$	$\text{HTeO}_2^+/\text{Te}_{(\text{sd})}$	$\text{TeO}_{2(\text{sd})}/\text{Te}_{(\text{sd})}$
$E^\ominus$ (en V / ESH)	0,568	0,551	0,521

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HTeO}_{2(\text{aq})}^+ + 3\text{H}_{(\text{aq})}^+ : \text{p}K^\ominus = -1,11$.
- La constante d'acidité du couple $(\text{HTeO}_{2(\text{aq})}^+ / \text{TeO}_{2(\text{sd})})$: $K_A = 10^{2,07}$.
- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

Conversion :

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

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 tellure de cadmium. Sa capacité à transformer la chaleur en électricité, quand il est sous forme de tellure de bismuth, est employée dans les systèmes de réfrigération portables.

Problème I : étude structurale

Le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium font partie de la même famille (groupe) de l'oxygène dans la classification périodique.

$M = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 8$  O Oxygène $\chi(\text{Pauling}) = 3,4$	$M = 19,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 9$  F Fluor $\chi(\text{Pauling}) = 4,0$
$M = 32,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 16$  S Soufre $\chi(\text{Pauling}) = 2,6$	
$M = 78,96 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 34$  Se Sélénium $\chi(\text{Pauling}) = 2,6$	
$M = 127,6 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 52$  Te Tellure $\chi(\text{Pauling}) = 2,1$	

1) Qu'appelle-t-on cette famille ?

2) Donner la configuration électronique de la couche de valence de la famille.

3) Les éléments de ce groupe peuvent se combiner aux halogènes : on connaît en particulier SF_4 , SeF_4 , TeF_4 , alors que l'oxygène ne peut pas donner OF_4 . Expliquer ce résultat.

4) Donner la structure de Lewis de la molécule SF_4 .

4-a) Déduire la notation de Gillespie (type VSEPR) et la figure de répulsion.

4-b) Représenter la géométrie spatiale selon la méthode VSEPR et donner les valeurs théoriques de tous les angles de liaisons.

4-c) Le moment dipolaire de cette molécule est-il nul ? Justifier la réponse au moyen d'un schéma clair.

5) Comment expliquer que SF_4 soit gazeux, SeF_4 liquide et TeF_4 solide à la température ambiante.

Problème II : Cristallographie

Les tellurures alcalins de formule M_2Te ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) présentent des structures antifluorine.

1) Donner une description de la maille et de son contenu.

2) Donner les coordonnées réduites des ions M^+ et Te^{2-} contenus dans cette maille.

3) Quelles sont les translations permises ?

4) Donner la coordinence des ions par rapport aux ions de signe contraire.

5) Sachant que K_2Te présente une structure antifluorine, donner l'expression puis calculer :

5-a) le paramètre « a » de la maille, en supposant le contact entre anion et cation est réalisé.

5-b) la masse volumique de ce composé en kg.m^{-3} .

6) L'enthalpie réticulaire de K_2Te est l'enthalpie de la réaction au cours de laquelle une mole de K_2Te solide est dissociée en ses ions constitutifs à l'état gazeux sans interaction les uns avec les autres.

6-a) Construire les chemins réactionnels permettant le calcul de l'enthalpie réticulaire de K_2Te .

6-b) Déduire son expression littérale puis calculer sa valeur.

Les matériaux thermoélectriques

Un matériau thermoélectrique transforme directement la chaleur en électricité. Un grand nombre des matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découverts au cours des décennies 1950 et 1960. Parmi les bons matériaux thermoélectriques à température ambiante, l'alliage de bismuth et de tellure (Bi_2Te_3) est un matériau intervenant dans certains thermogénérateurs.

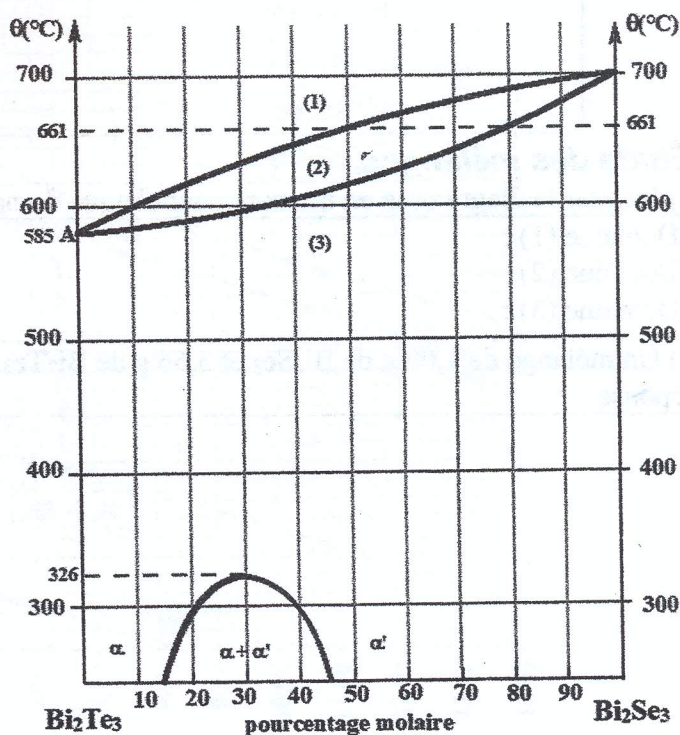
Problème III : diagramme d'équilibre solide-liquide

On considère le diagramme binaire isobare d'équilibre solide-liquide du système Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 sous la pression de 1 bar.

Étude du corps pur

1) Donner la définition d'un système fermé.

2) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un système fermé contenant le tellure pur dans une phase solide.



3) Soit un système fermé contenant le Bi_2Te_3 pur dans deux phases solide et liquide en équilibre.

3-a) Si on modifie la pression d'équilibre, la température sera modifiée, les enthalpies libres des deux phases varient-elles aussi, mais elles sont toujours égales lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre, on peut écrire : $\mu^{*,sd} + d\mu^{*,sd} = \mu^{*,liq} + d\mu^{*,liq}$. En utilisant l'égalité des potentiels chimiques du Bi_2Te_3 pur dans les deux phases solide et liquide en équilibre, **établir** que le long de la courbe de fusion $p = f(T)$, on vérifie :

i) $\Delta_{fus} H_m^* = T \times \Delta_{fus} S_m^*$

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

où $S_m^{*,\varphi}$ et $V_m^{*,\varphi}$, sont respectivement l'entropie molaire et le volume molaire du Bi_2Te_3 pur dans la phase φ .

3-b) En utilisant des informations lues sur le diagramme de la page 5, déterminer la valeur de l'entropie molaire de fusion de Bi_2Te_3

Étude des mélanges

1) Indexer le diagramme en donnant pour chaque domaine la (les) phase(s) en équilibre.

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

2) Un mélange de 1,00 g de Bi_2Se_3 et 3,66 g de Bi_2Te_3 est porté à 300°C , est-il homogène ? Justifier la réponse.

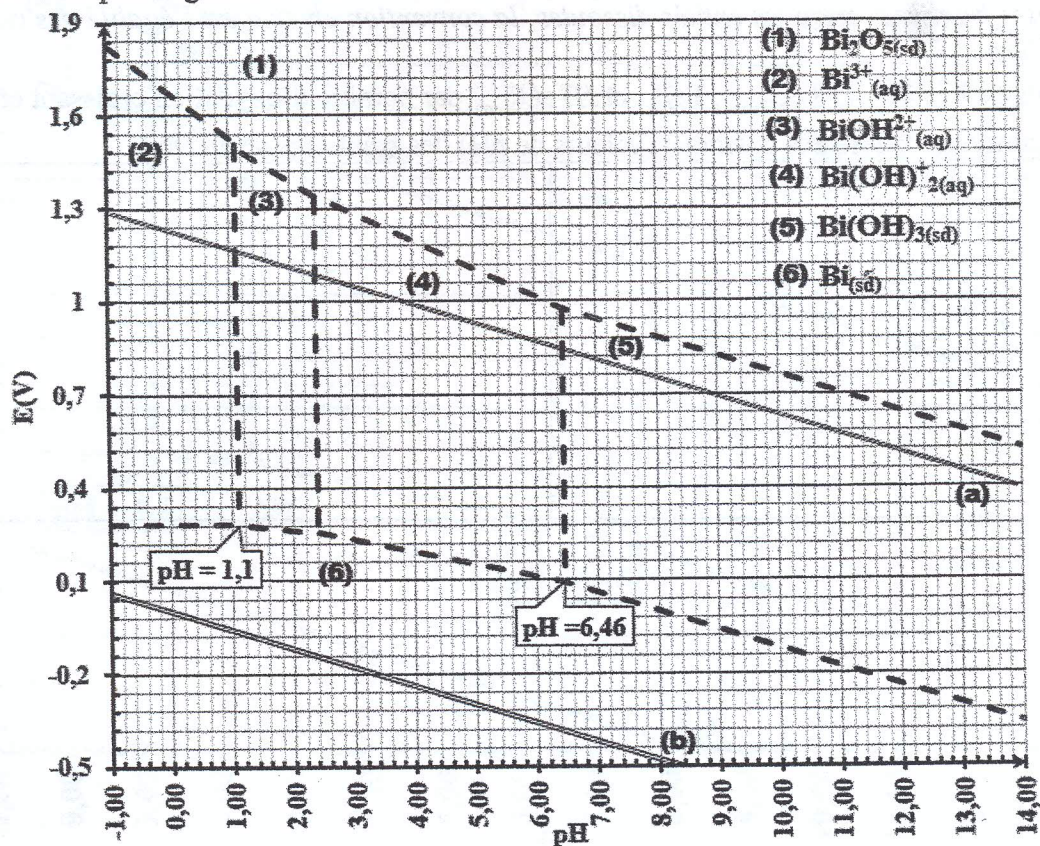
3) À partir de quelle température Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 sont-ils solubles en toute proportion ?

4) Un mélange contenant 0,60 mol de Bi_2Se_3 et 0,40 mol de Bi_2Te_3 est porté à 661°C . Déterminer la quantité de matière de chacune des phases en présence en équilibre.

Problème IV : diagrammes de Pourbaix-courbes courant-potentiel

Utilisation des diagrammes de Pourbaix

Sur la figure ci-dessous, les segments de droites en traits discontinus correspondent au diagramme de Pourbaix de l'élément bismuth pour une concentration totale en atomes de bismuth dissous $C_{\text{tra}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les droites (a) et (b) représentent le diagramme potentiel-pH de l'eau. La pression partielle de chacune des espèces gazeuses sera prise égale à 1 bar.



1) Discuter la stabilité des différentes entités du bismuth dans l'eau aérée.

2) Dans un milieu aqueux de $\text{pH} = 1$, on mélange du bismuth Bi et du pentaoxyde de dibismuth Bi_2O_5 ; qu'obtient-on ? Écrire l'équation-bilan de la réaction observée.

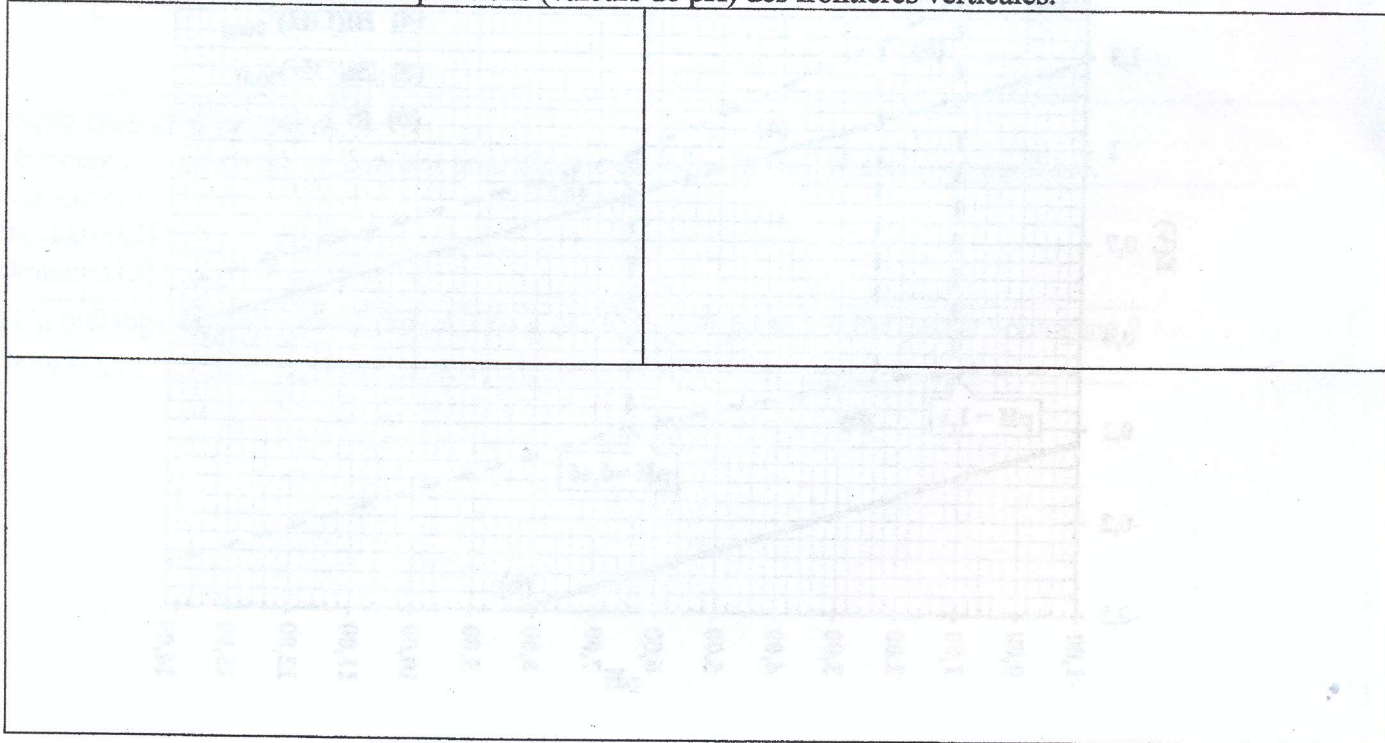
Construction des diagrammes de Pourbaix

On se propose de construire le diagramme potentiel-pH simplifié du tellure pour une concentration totale en atomes de tellure dissous $C_{\text{tra}} = 5,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les entités considérées sont : $\text{Te}_{(\text{sd})}$, $\text{TeO}_{2(\text{sd})}$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+}$ et $\text{HTeO}_2^{+}_{(\text{aq})}$.

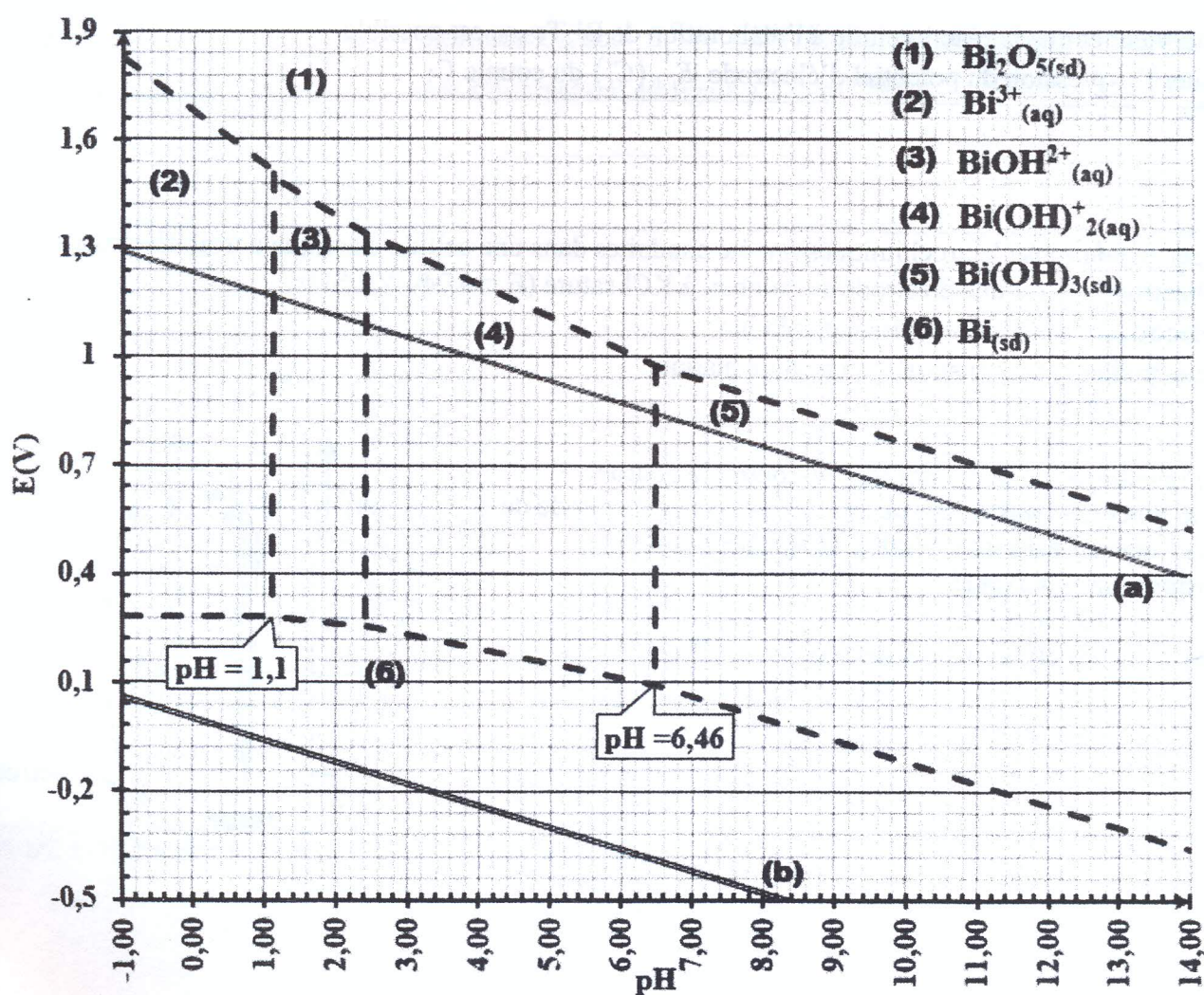
Sur les droites frontières entre les entités dissoutes, la convention choisie est l'égalité des concentrations en élément Tellure.

1) Classer les entités $\text{Te}_{(\text{sd})}$, $\text{TeO}_{2(\text{sd})}$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+}$ et $\text{HTeO}_2^{+}_{(\text{aq})}$ par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et déterminer les différentes positions (valeurs de pH) des frontières verticales.



2) Écrire les demi-équations redox des différents couples mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH si nécessaire.

3) Tracer et indexer le diagramme potentiel-pH du tellure.

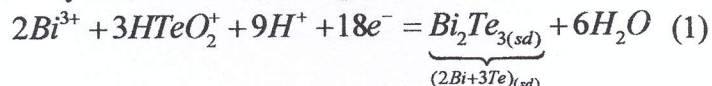


4) Comment évoluent les frontières verticales du diagramme lorsque la concentration de tracé C_{tra} diminue.

Courbes intensité-potentiel

L'élaboration par voie électrochimique de $Bi_2Te_{3(sd)}$ consiste à se placer en solution aqueuse. L'étude électrochimique fondée sur l'analyse des courbes intensité-potentiel prouve la synthèse de l'alliage bismuth-tellure par voie électrochimique lors d'un balayage cathodique d'une solution acide contenant des ions bismuth sous la forme Bi^{3+} et des ions tellurites sous la forme $HTeO_2^+$ en rapport $Bi/Te = 2/3$ vis à vis du composé $Bi_2Te_{3(sd)}$.

La demi-réaction traduisant la synthèse électrochimique de l'alliage Bi_2Te_3 , s'écrit sous la forme :



1) À l'aide des diagrammes (E-pH) précédents, déterminer le domaine de pH dans lequel on doit se placer pour réaliser la demi-réaction (1).

Nous admettons pour la suite qu'il existe un domaine de pH dans lequel le couple $\left(\frac{Bi^{3+}}{HTeO_2^+} \right) / \frac{Bi_2Te_3}{(2Bi+3Te)_{(sd)}}$ noté

(C_1) intervient et que la réaction utile à l'élaboration de $Bi_2Te_{3(sd)}$ est possible.

2) Donner l'expression du potentiel d'électrode $E_{i=0}(C_1)$ du couple C_1 .

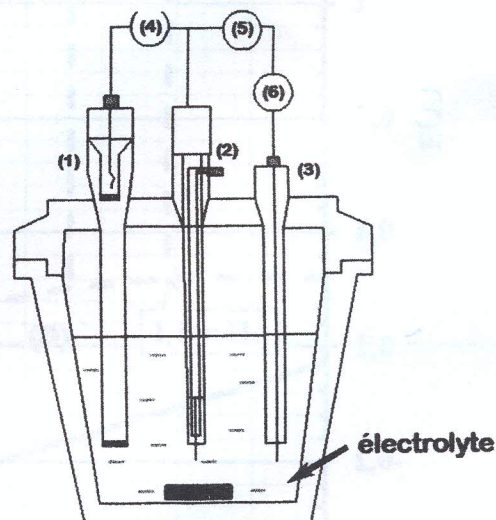
Les expérimentations électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes :

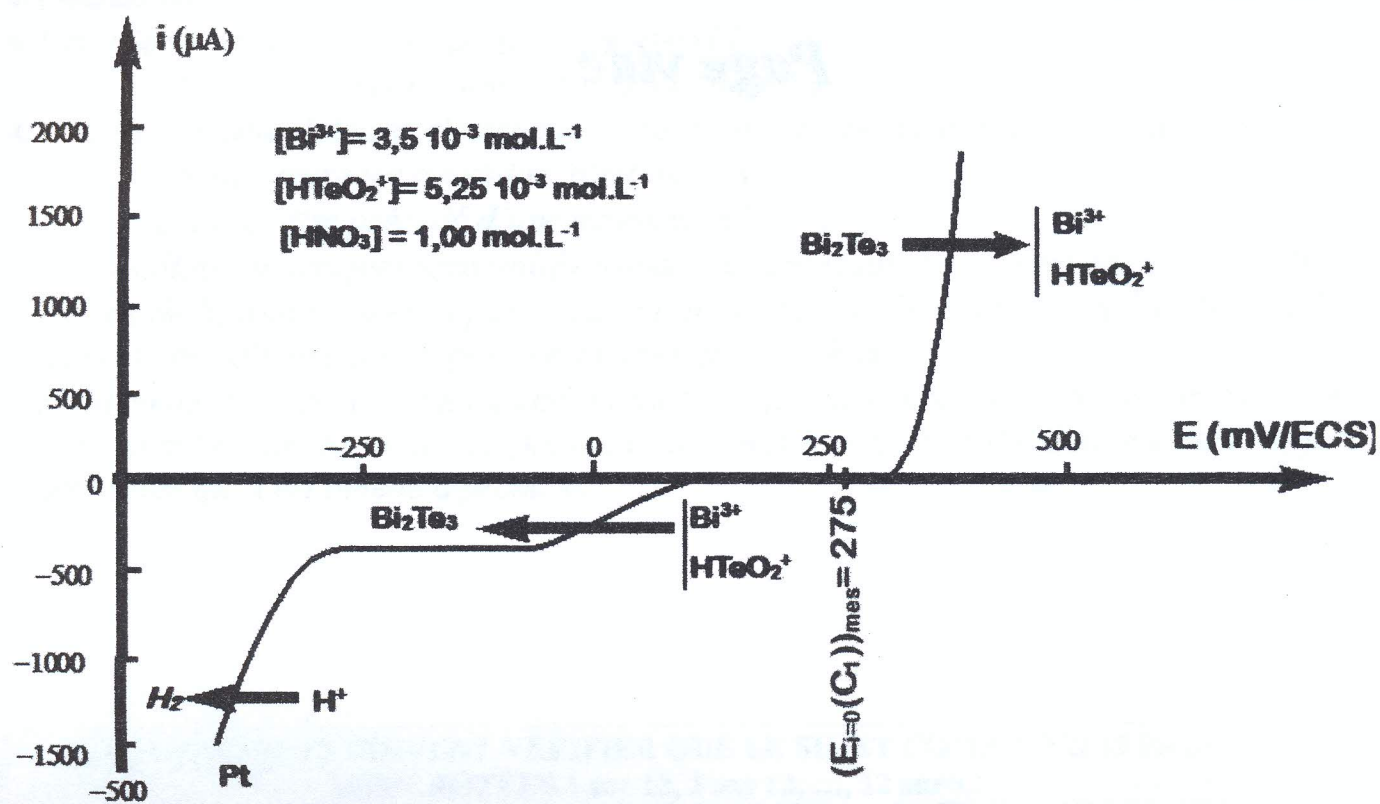
- L'électrode (1) est une électrode au calomel à KCl saturé ($E = 0,244$ V/ESH).
- L'électrode (2) est une électrode de platine.
- L'électrode (3) est constituée d'un fil de platine.

On a enregistré, à l'aide du montage ci-contre, la courbe intensité-potentiel (voir figure de la page 11) d'une électrode de platine plongeant dans une solution de synthèse dont la composition est la suivante :

$$[Bi^{3+}] = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1},$$

$$[HTeO_2^+] = 5,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ à } pH = 0.$$





- 3) Déterminer le potentiel standard d'électrode C_1 , noté $E_1^\ominus$ (V / ESH), sachant que la valeur du potentiel $(E_{i=0}(C_1))_{mes}$ obtenue expérimentalement à courant nul est égale à 275 mV/ECS.

FIN DE L'ÉPREUVE