

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte 15 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 (16) vide à la fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Ne joindre aucun brouillon.
- 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 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.

Concours Mathématiques et physique

Cette épreuve comporte **46 questions** réparties sur **trois problèmes** différents.
Les questions regroupées dans chaque problème contiennent plusieurs parties à noter.
Par exemple, la question Q21-Q23 de la page 10 sera divisée en trois parties Q21, Q22 et Q23.
Nous vous souhaitons bonne chance et espérons que vous pourrez faire ressortir le meilleur de vous-même dans cette épreuve.

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 :

- w_i^φ : la fraction massique de « i » dans la phase φ .
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

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 : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : As = 75 ; Ge = 73 ; In = 115 ; O = 16.
- Les numéros atomiques Z : H = 1 ; O = 8.

Données thermodynamiques dans les conditions standards :

i	$H_{(aq)}^+$	$\text{Sb}_2\text{O}_{3(sd)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
$\mu_i^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$	0	-769,9	-237,2

À 298 K,

- $\text{Sb}_2\text{O}_{5(sd)} / \text{Sb}(\text{OH})_{6(aq)}^-$: $2 \times \text{pH} = 8,3 + 2 \times \log_{10} \left(\left[\text{Sb}(\text{OH})_{6(aq)}^- \right] \right)$
- $\text{Sb}_2\text{O}_{3(sd)} / \text{Sb}(\text{OH})_{4(aq)}^-$: $\text{pK}_3^\ominus = 23,7$
- La constante de Nernst : $(R \times T/F) \times \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$

Cette épreuve traite l'élément arsenic et ses voisins l'indium, l'antimoine et le germanium. Ces éléments, présentent des propriétés similaires, mais aussi des différences importantes qui les rendent intéressantes à étudier. L'arsenic, par exemple, est un élément toxique et cancérigène, mais il est également utilisé dans diverses applications industrielles telles que la fabrication de semi-conducteurs et de pesticides. L'indium est un métal rare utilisé dans la production d'écrans plats et de cellules solaires, tandis que l'antimoine est un semi-métal utilisé dans les batteries et les alliages. Le germanium est quant à lui utilisé dans la production de fibres optiques et de semi-conducteurs.

Au cours de cette épreuve, vous serez invités à explorer les propriétés chimiques et physiques de ces éléments de point de vue structural et thermodynamique, ainsi que leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

Problème I : atomistique-cristallographie

Q1) Donner la structure électronique de l'arsenic « $_{33}\text{As}$ » dans son état fondamental.

Q2) Quel est le nombre d'électrons de valence ? Justifier la réponse.

Q3) Quelle est sa position (ligne, colonne) dans la classification périodique ? Justifier la réponse.

Q4) Ci-contre une partie du tableau périodique des éléments chimiques.

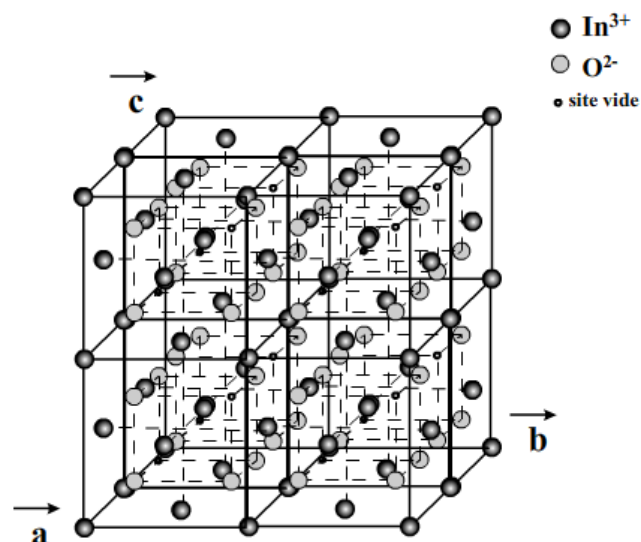
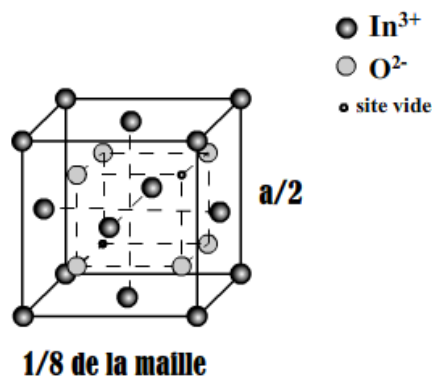
Déterminer le numéro atomique de chacun des éléments : germanium « Ge » et indium « In ». On expliquera brièvement le raisonnement.

Ga	Ge	$_{33}\text{As}$
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

Q5) L'indium présente un degré d'oxydation (III), quelle est la formule chimique de l'oxyde d'indium correspondant à cet état d'oxydation ? Justifier la réponse.

● L'oxyde d'indium, est un cristal ionique qui cristallise dans un système cubique de paramètre « a », dont la représentation en perspective est donnée ci-contre.

Le 1/8 de la maille de l'oxyde d'indium est décrit comme la structure de la fluorine où les ions oxyde occupant seulement 75% des sites tétraédriques comme indiqué sur la figure ci-dessous :



Q6) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille de cet oxyde.

--	--

Q7) En déduire le nombre de groupements (unités) formulaires par maille.

--

Q8) Quel est le mode du réseau sachant que seuls les plans réticulaires dont les indices de Miller obéissent à la relation $h + k + l = 2n$ (pair) diffractent les rayons X ?

--

Q9) Quelle est la coordinnence des ions O^{2-} par rapport aux ions In^{3+} ? Justifier la réponse.

Q10) Donner la relation qui relie la longueur de l'arête de la maille, aux rayons ioniques des deux entités, sachant que les ions de signes contraires sont tangents.

Q11) Les données radio-cristallographiques montrent que la longueur de l'arête est $a = 1012 \text{ pm}$. Sachant que le rayon ionique de l'ion O^{2-} est : $R_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$, en déduire la valeur du rayon ionique $R_{In^{3+}}$ des ions In^{3+} .

- Donner l'expression puis calculer :

Q12) La compacité de la structure.

Q13) La masse volumique de cet oxyde.

- L'acide orthoarsénieux est un composé chimique de formule H_3AsO_3 .

Q14) Représenter le schéma de Lewis de cette molécule, sachant que « As » est l'atome central.

	H_3AsO_3
Schéma de Lewis	

Q15) Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Notation de Gillespie	
Figure de répulsion	

Q16) Préciser la géométrie et la forme de cette molécule selon la méthode V.S.E.P.R.

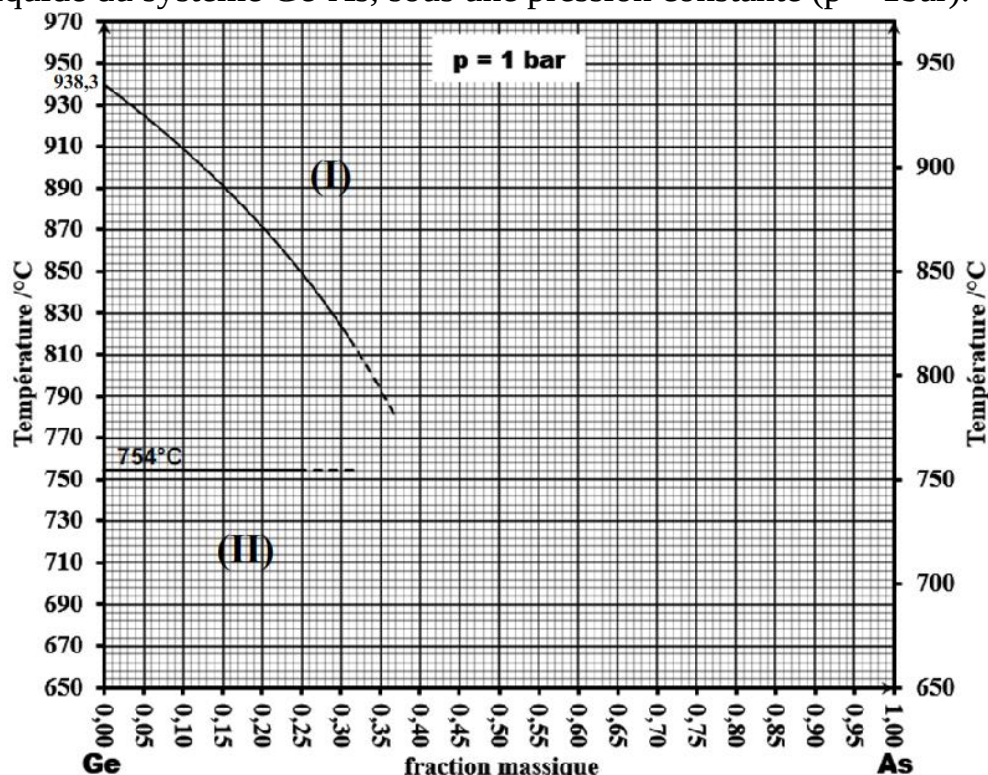
Géométrie spatiale	
Forme de la molécule	

Année : 2022-2023

Problème II : diagramme binaire liquide-solide

Les alliages As-Ge peuvent être utilisés pour diverses applications dans l'industrie, notamment dans les domaines de l'électronique, de l'optique et des capteurs. Les propriétés des alliages As-Ge, telles que leur conductivité élevée, leur faible résistivité et leur transparence dans l'infrarouge, les rendent utiles pour de nombreuses applications.

Nous envisageons dans ce problème de compléter puis étudier, le diagramme d'équilibre solide-liquide du système Ge-As, sous une pression constante ($p = 1 \text{ bar}$).

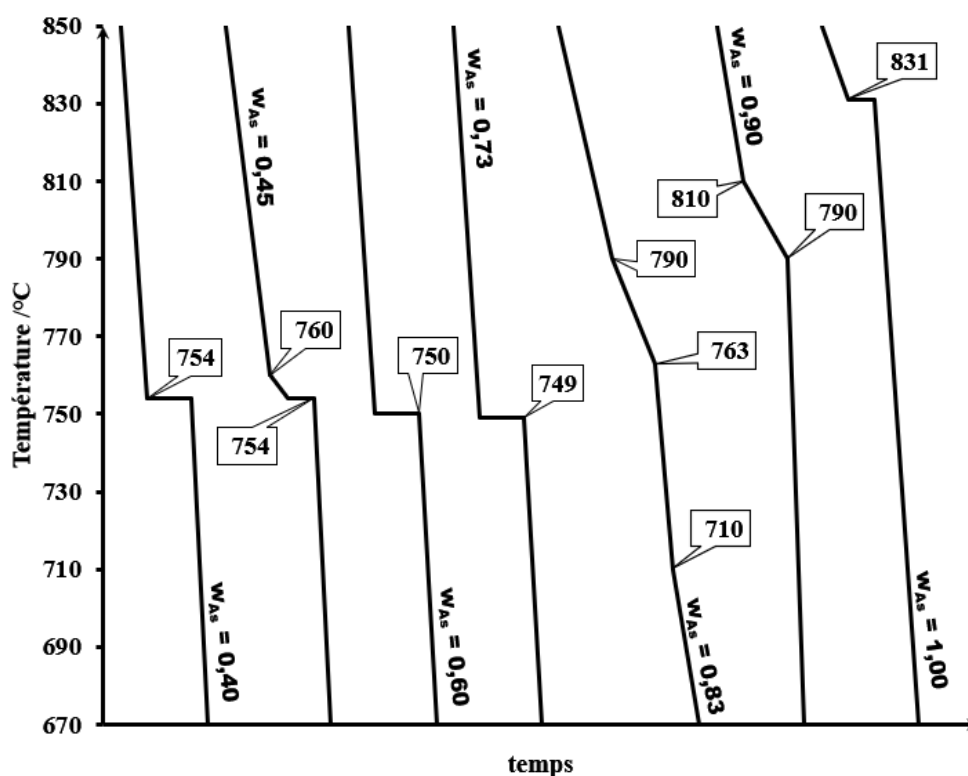


Pour cela, nous disposons des informations suivantes :

Le diagramme binaire liquide-solide de As-Ge montre que :

- L'arsenic n'est pas miscible dans le germanium, tandis que le germanium est partiellement miscible dans l'arsenic.
- La solubilité maximale de Ge dans As est de $w_{\text{Ge}} = 0,21$ à la température 749°C .
- La présence de deux composés définis à fusions congruentes.
 - L'un de ces composés définis a pour formule **AsGe** et son point de fusion est à 762°C .
 - Le deuxième est situé à la composition $w_{\text{As}} = 0,69$ et son point de fusion est à 756°C

Nous disposons aussi de quelques courbes d'analyse thermique de refroidissement sous la pression de 1 bar :



Q17) Déterminer la composition (w_{As}) du composé défini AsGe.

Q18) Déterminer la formule du composé défini de composition $w_{As} = 0,69$.

--

- En se basant sur le réseau de courbes d'analyse thermique, le diagramme incomplet, la description du diagramme de **la page 8** et les questions précédentes, préciser les coordonnées de chacun des points particuliers :

Q19) Points eutectiques et solubilité maximale.

• <u>1-</u>
• <u>2-</u>
• <u>3-</u>
• <u>4-</u>

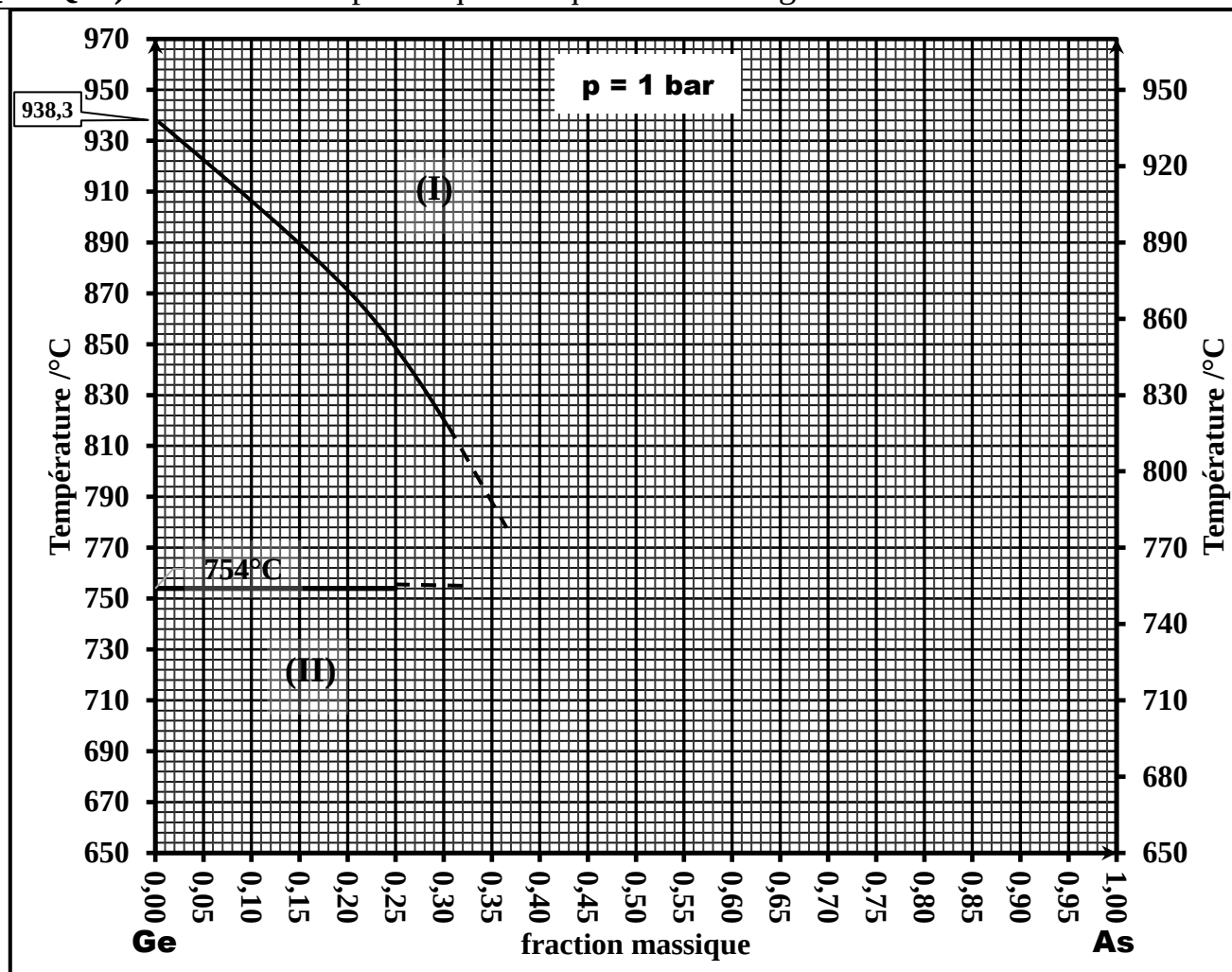
Q20) Composés définis et points de fusion des corps purs.

• <u>1-</u>
• <u>2-</u>
• <u>3-</u>
• <u>4-</u>

Année : 2022-2023

Q21-Q23) Placer **tous** les points qui manquent sur le diagramme ci-dessous.

Année : 2022-2023



Q24) Compléter le diagramme en traçant les courbes qui manquent. Justifier l'allure du diagramme du côté de As.

Justification :

Q25) Préciser la nature des phases dans chacun des domaines (I) et (II).

Domaine (I) :

Domaine (II) :

Q26) Expliciter la transformation (nom et équation) ayant lieu sur le palier de température 754°C .

- 35 g d'un mélange liquide de composition $w_{As} = 0,75$ est refroidit de 810°C jusqu'à 710°C .

Q27) Quelles sont les phases présentes à 710°C ?

--

Q28) Donner la composition en arsenic dans chacune d'elles.

--

Q29) Déterminer la masse de chaque phase.

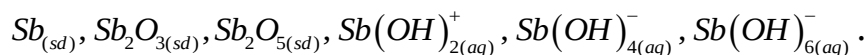
--

Q30) Dédire la masse de l'arsenic dans chaque phase.

--	--

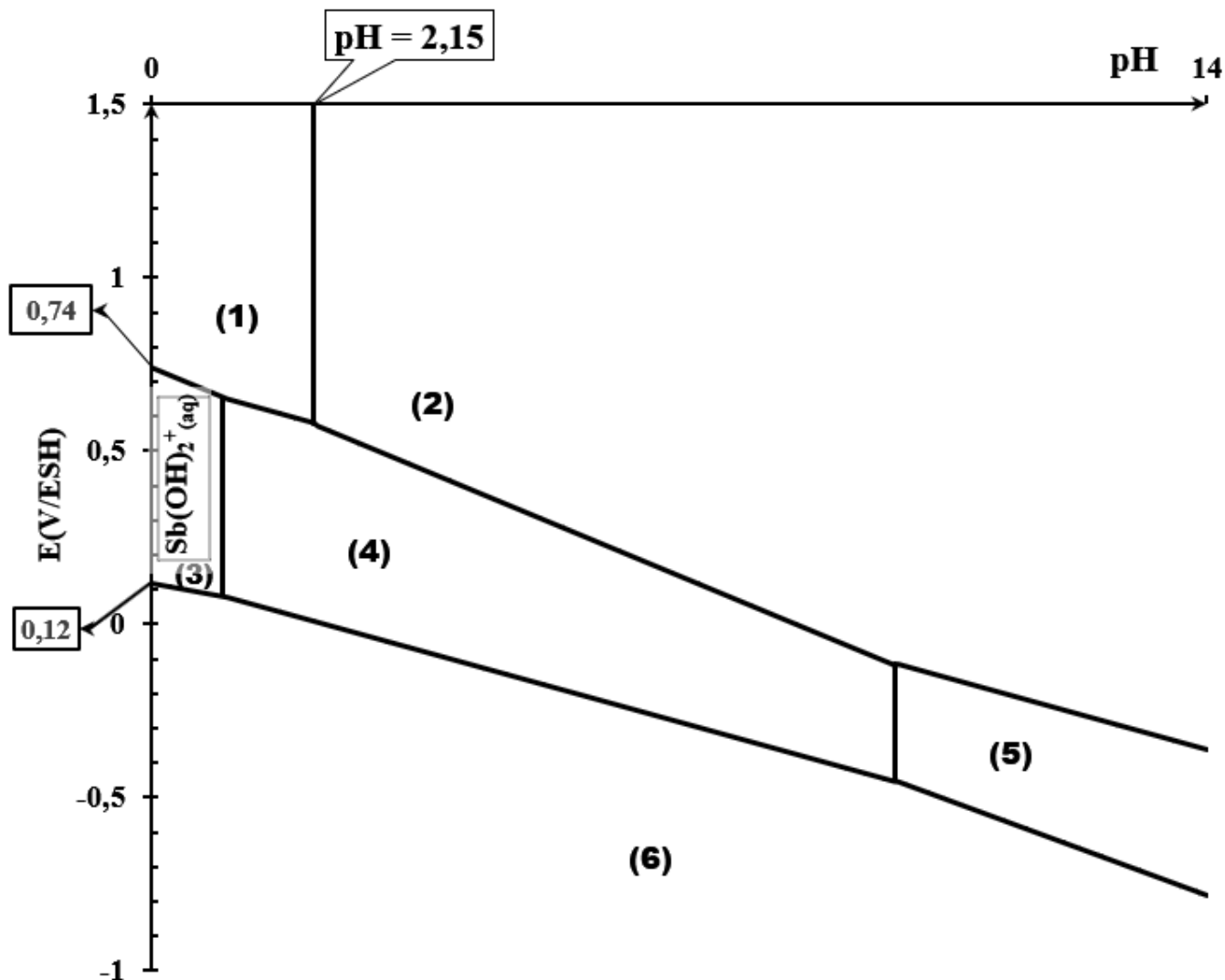
Problème III : diagramme de Pourbaix

Le diagramme potentiel-pH de l'antimoine fait intervenir les entités suivantes :



Ce diagramme a été tracé à 298K, pour une concentration de trace notée C_{tra} .

Année : 2022-2023



Q31-Q36) Donner le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'antimoine dans chacune des entités sus indiquées.

Entité	n.o (Sb)	Entité	n.o (Sb)
$\text{Sb}_{(sd)}$		$\text{Sb}(\text{OH})_{2(aq)}^+$	
$\text{Sb}_2\text{O}_{3(sd)}$		$\text{Sb}(\text{OH})_{4(aq)}^-$	
$\text{Sb}_2\text{O}_{5(sd)}$		$\text{Sb}(\text{OH})_{6(aq)}^-$	

- Nous souhaitons attribuer à chacun des domaines numérotés de (1) à (6) l'entité correspondante.

Q37) Pour chacun des degrés d'oxydation, classer les entités en fonction du pH (classement horizontal). Justifier à chaque fois la réponse.

Q38-Q39) Attribuer les entités à chacun des domaines.

Domaine (1)	Domaine (2)	
Domaine (3)	Domaine (4)	Domaine (5)
$Sb(OH)_{2(aq)}^+$		
Domaine (6)		

Q40) Déterminer la concentration C_{tra} utilisée pour tracer le diagramme de la **page 12**.

●
Q41) Montrer que l'expression de la frontière séparant les domaines (1) et (3) s'écrit en fonction du potentiel standard rédox du couple mis en jeu et du pH.

Q42) À l'aide du diagramme E-pH de la **page 12**, estimer la valeur du potentiel standard rédox du couple (1)/(3) de la question précédente.

Q43) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction impliquant les entités (4) et (5) du diagramme, étant donné que le pH à la frontière verticale qui les sépare est de 9,85.

Q44) Donner l'expression puis calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

Q45) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de cette réaction à l'aide des grandeurs thermodynamiques appropriées données au début de l'énoncé.

Q46) Déterminer la valeur du potentiel chimique standard $\mu^\ominus \left(\underline{\text{Sb}}(\text{OH})_4^-, \text{aq} \right)$.

Année : 2022-2023

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte 15 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 (16) vide à la fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Ne joindre aucun brouillon.
- 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 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.

Concours Mathématiques et physique

Cette épreuve comporte **46 questions** réparties sur **trois problèmes** différents.
Les questions regroupées dans chaque problème contiennent plusieurs parties à noter.
Par exemple, la question Q21-Q23 de la page 10 sera divisée en trois parties Q21, Q22 et Q23.
Nous vous souhaitons bonne chance et espérons que vous pourrez faire ressortir le meilleur de vous-même dans cette épreuve.

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 :

- w_i^ϕ : la fraction massique de « i » dans la phase ϕ .
- L'exposant $^\ominus$ signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

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 : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : As = 75 ; Ge = 73 ; In = 115 ; O = 16.
- Les numéros atomiques Z : H = 1 ; O = 8.

Données thermodynamiques dans les conditions standards :

i	$H_{(aq)}^+$	$\text{Sb}_2\text{O}_{3(sd)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
$\mu_i^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$	0	-769,9	-237,2

À 298 K,

- $\text{Sb}_2\text{O}_{5(sd)} / \text{Sb}(\text{OH})_{6(aq)}^-$: $2 \times \text{pH} = 8,3 + 2 \times \log_{10} \left(\left[\text{Sb}(\text{OH})_{6(aq)}^- \right] \right)$
- $\text{Sb}_2\text{O}_{3(sd)} / \text{Sb}(\text{OH})_{4(aq)}^-$: $\text{pK}_3^\ominus = 23,7$
- La constante de Nernst : $(R \times T/F) \times \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$

Cette épreuve traite l'élément arsenic et ses voisins l'indium, l'antimoine et le germanium. Ces éléments, présentent des propriétés similaires, mais aussi des différences importantes qui les rendent intéressantes à étudier. L'arsenic, par exemple, est un élément toxique et cancérigène, mais il est également utilisé dans diverses applications industrielles telles que la fabrication de semi-conducteurs et de pesticides. L'indium est un métal rare utilisé dans la production d'écrans plats et de cellules solaires, tandis que l'antimoine est un semi-métal utilisé dans les batteries et les alliages. Le germanium est quant à lui utilisé dans la production de fibres optiques et de semi-conducteurs.

Au cours de cette épreuve, vous serez invités à explorer les propriétés chimiques et physiques de ces éléments de point de vue structural et thermodynamique, ainsi que leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

Problème I : atomistique-cristallographie

Q1) Donner la structure électronique de l'arsenic « $_{33}\text{As}$ » dans son état fondamental.

$_{33}\text{As} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ ou bien $[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Q2) Quel est le nombre d'électrons de valence ? Justifier la réponse.

Les électrons de valence sont les électrons 4s et 4p : il en possède donc 5.

Les électrons de valence sont ceux qui occupent les orbitales atomiques d'énergies les plus hautes (le plus souvent, ceux qui ont le nombre quantique principal le plus grand).

Q3) Quelle est sa position (ligne, colonne) dans la classification périodique ? Justifier la réponse.

De la question **Q1)** → Son nombre quantique principal le plus élevé est $n = 4$: As est dans la quatrième période.

Il a une sous-couche 4p en cours de remplissage : il appartient donc au **bloc p**. Le numéro de la colonne s'obtient en ajoutant 10 au nombre d'électrons de valence (de la question **Q2** ; $N_v = 5$) et plus précisément à la colonne 15.

L'arsenic appartient donc à la 4^{ème} période et la 15^{ème} colonne du tableau périodique.

Q4) Ci-contre une partie du tableau périodique des éléments chimiques.

Déterminer le numéro atomique de chacun des éléments : germanium « Ge » et indium « In ». On expliquera brièvement le raisonnement.

Ge appartient à la même période que l'arsenic et il est placé juste avant donc $Z = 32$.

L'indium appartient à la ligne suivante et il est au-dessous du Ga dont $Z = 31$.

Le numéro atomique de l'indium sera $Z = 31 + 18 = 49$

Ga	Ge	$_{33}\text{As}$
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

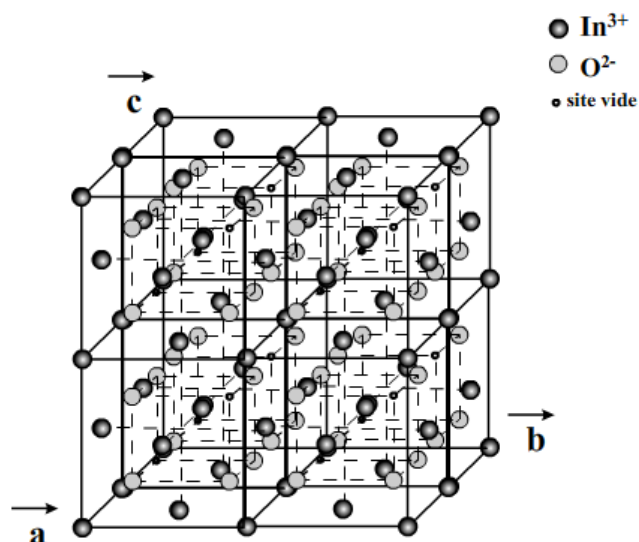
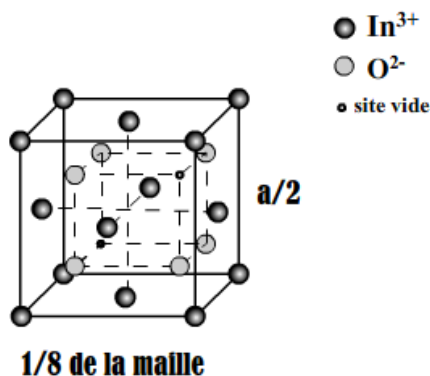
Q5) L'indium présente un degré d'oxydation (III), quelle est la formule chimique de l'oxyde d'indium correspondant à cet état d'oxydation ? Justifier la réponse.

Nous chercherons la formule d'un oxyde. Un oxyde est un composé dont le degré d'oxydation de l'oxygène est (-II).

La formule chimique de l'oxyde d'indium sera : In_2O_3

● L'oxyde d'indium, est un cristal ionique qui cristallise dans un système cubique de paramètre « a », dont la représentation en perspective est donnée ci-contre.

Le 1/8 de la maille de l'oxyde d'indium est décrit comme la structure de la fluorine où les ions oxyde occupant seulement 75% des sites tétraédriques comme indiqué sur la figure ci-dessous :



Q6) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille de cet oxyde.

Dans le 1/8 de la maille :

$$n_{\text{ion}}(\text{In}^{3+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{\text{ion}}(\text{O}^{2-}) = 6$$

Pour la maille totale :

$$n_{\text{ion}}(\text{In}^{3+}) = 4 \times 8 = 32$$

$$n_{\text{ion}}(\text{O}^{2-}) = 6 \times 8 = 48$$

La formule traduisant le contenu de la maille est $\text{In}_{32}\text{O}_{48}$

Q7) En déduire le nombre de groupements (unités) formulaires par maille.

L'unité formulaire est In_2O_3

D'après la question précédente, le nombre d'unités formulaires est $16(\text{In}_2\text{O}_3)$.

Q8) Quel est le mode du réseau sachant que seuls les plans réticulaires dont les indices de Miller obéissent à la relation $h + k + l = 2n$ (pair) diffractent les rayons X ?

Le mode de réseau est I.

Q9) Quelle est la coordinnence des ions O^{2-} par rapport aux ions In^{3+} ? Justifier la réponse.

La coordinnence de $O^{2-} = 4$ car il est entouré de 4 ions In^{3+} proches voisins.

Q10) Donner la relation qui relie la longueur de l'arête de la maille, aux rayons ioniques des deux entités, sachant que les ions de signes contraires sont tangents.

Les anions et les cations se touchent selon la grande diagonale du petit cube d'arête $a/4$:

$$R_{In^{3+}} + R_{O^{2-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{8}$$

Il vient alors,

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}} \times (R_{In^{3+}} + R_{O^{2-}})$$

Q11) Les données radiocristallographiques montrent que la longueur de l'arête est $a = 1012$ pm. Sachant que le rayon ionique de l'ion O^{2-} est : $R_{O^{2-}} = 140$ pm, en déduire la valeur du rayon ionique $R_{In^{3+}}$ des ions In^{3+} .

$$R_{In^{3+}} + R_{O^{2-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{8}$$

$$R_{In^{3+}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{8} - R_{O^{2-}}$$

Application numérique :

$$R_{In^{3+}} = \frac{1012 \times \sqrt{3}}{8} - 140 = 79 \text{ pm}$$

• Donner l'expression puis calculer :

Q12) La compacité de la structure.

La compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{n_{ion}(In^{3+}) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_{In^{3+}}^3 + n_{ion}(O^{2-}) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_{O^{2-}}^3}{a^3}$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{32 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (79)^3 + 48 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (140)^3}{(1012)^3} = 0,60$$

Q13) La masse volumique de cet oxyde.

La masse volumique s'écrit : $\rho = \frac{n_{uf} (In_2O_3) \times M_{In_2O_3}}{N_A \times a^3}$

Application numérique :

$$\rho = \frac{16 \times (2 \times 115 + 3 \times 16)}{6,02 \times 10^{23} \times (1012 \times 10^{-10})^3} = 7,13 \text{ g.cm}^{-3}$$

- L'acide orthoarsénieux est un composé chimique de formule H_3AsO_3 .

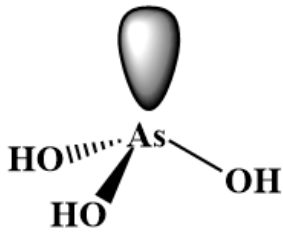
Q14) Représenter le schéma de Lewis de cette molécule, sachant que « **As** » est l'atome central.

	H ₃ AsO ₃
Schéma de Lewis	(Données) Les numéros atomiques Z : H = 1 ; O =8. $_1\text{H} : 1s^1$ $_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ (Q1 & Q2) $_{33}\text{As} : [\text{}_{18}\text{Ar}] 3d^{10} \textcolor{red}{4s^2 4p^3}$ H· ·Ö· ·As· <pre> H—O—As—O—H : : O O H H </pre>

Q15) Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Notation de Gillespie	AX_3E_1
Figure de répulsion	Tétraèdre

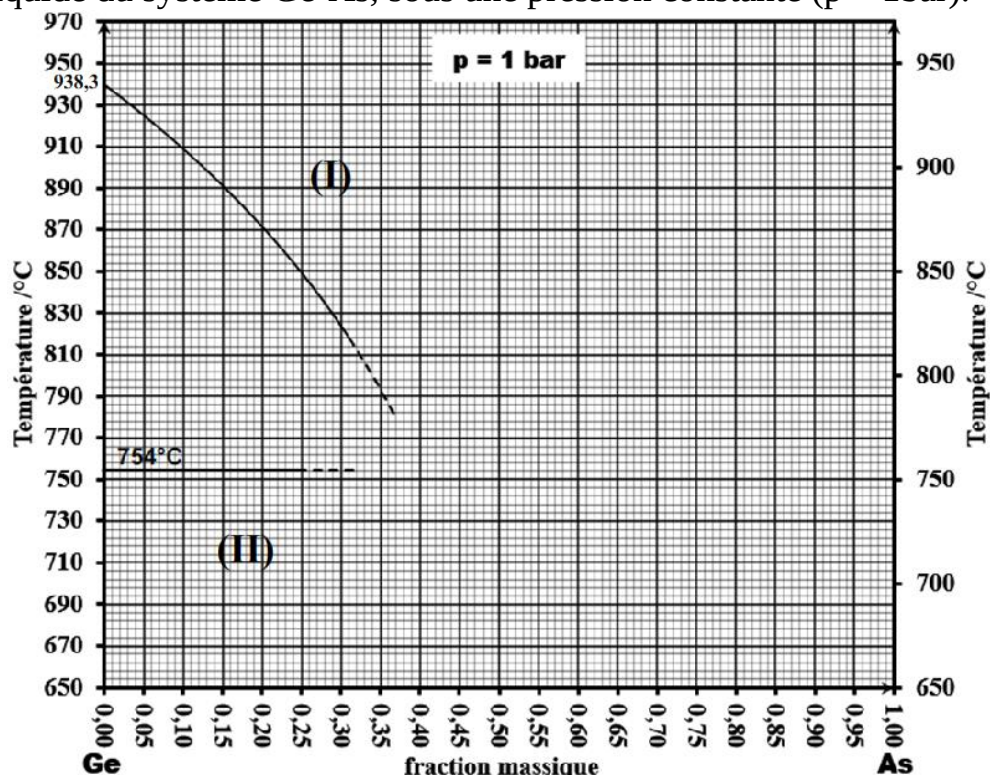
Q16) Préciser la géométrie et la forme de cette molécule selon la méthode V.S.E.P.R.

Géométrie spatiale	
Forme de la molécule	Pyramide trigonal

Problème II : diagramme binaire liquide-solide

Les alliages As-Ge peuvent être utilisés pour diverses applications dans l'industrie, notamment dans les domaines de l'électronique, de l'optique et des capteurs. Les propriétés des alliages As-Ge, telles que leur conductivité élevée, leur faible résistivité et leur transparence dans l'infrarouge, les rendent utiles pour de nombreuses applications.

Nous envisageons dans ce problème de compléter puis étudier, le diagramme d'équilibre solide-liquide du système Ge-As, sous une pression constante ($p = 1 \text{ bar}$).

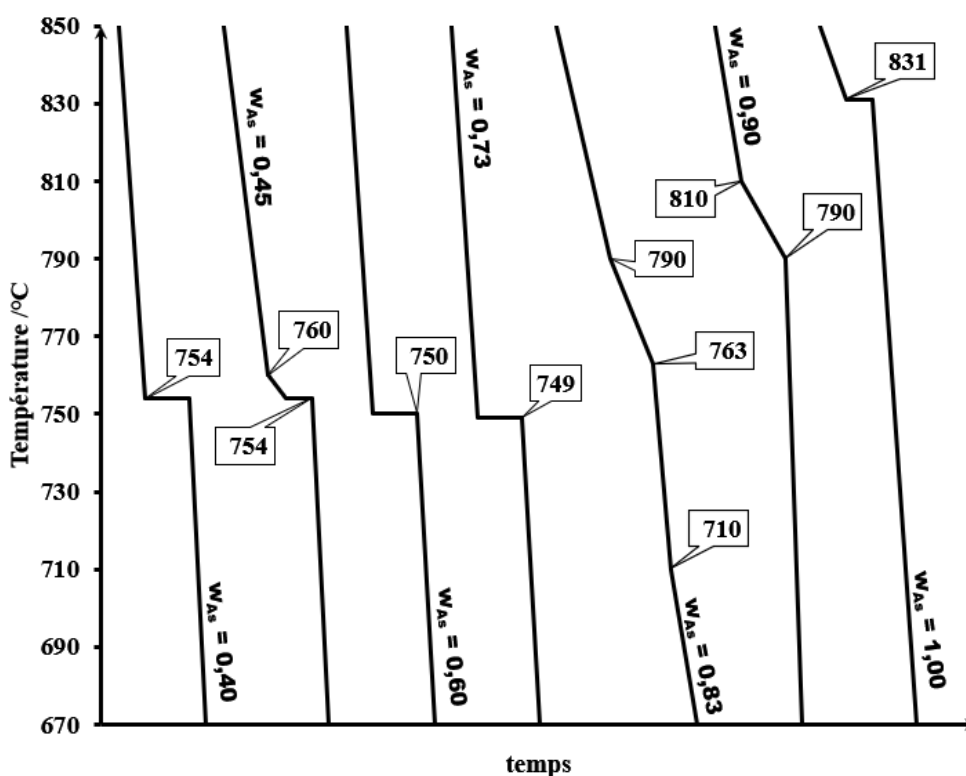


Pour cela, nous disposons des informations suivantes :

Le diagramme binaire liquide-solide de As-Ge montre que :

- L'arsenic n'est pas miscible dans le germanium, tandis que le germanium est partiellement miscible dans l'arsenic.
- La solubilité maximale de Ge dans As est de $w_{\text{Ge}} = 0,21$ à la température 749°C .
- La présence de deux composés définis à fusions congruentes.
 - L'un de ces composés définis a pour formule **AsGe** et son point de fusion est à 762°C .
 - Le deuxième est situé à la composition $w_{\text{As}} = 0,69$ et son point de fusion est à 756°C

Nous disposons aussi de quelques courbes d'analyse thermique de refroidissement sous la pression de 1 bar :



Q17) Déterminer la composition (w_{As}) du composé défini AsGe.

Le composé défini de formule AsGe

$$x_{\text{As}} = \frac{n_{\text{As}}}{n_{\text{As}} + n_{\text{Si}}} = 0,5$$

$$1 \text{ mol de mélange} \rightarrow n_{\text{As}} = 0,5 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{As}} = n_{\text{As}} \times M_{\text{As}} = 0,5 \times 75 = 37,5 \text{ g}$$

$$\rightarrow n_{\text{Ge}} = 0,5 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{Ge}} = n_{\text{Ge}} \times M_{\text{Ge}} = 0,5 \times 73 = 36,5 \text{ g}$$

$$w_{\text{As}} = \frac{m_{\text{As}}}{m_{\text{As}} + m_{\text{Ge}}} = \frac{37,5}{37,5 + 36,5} = 0,51$$

Q18) Déterminer la formule du composé défini de composition $w_{As} = 0,69$.

$$w_{As} = \frac{m_{As}}{m_{As} + m_{Si}} = 0,69$$

$$1 \text{ g de mélange} \rightarrow m_{As} = 0,69 \text{ g} \rightarrow n_{As} = \frac{m_{As}}{M_{As}} = \frac{0,69}{75} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{Ge} = 0,31 \text{ g} \rightarrow n_{Ge} = \frac{m_{Ge}}{M_{Ge}} = \frac{0,31}{73} = 4,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{As} = \frac{n_{As}}{n_{As} + n_{Si}} = \frac{9,2}{9,2 + 4,25} = 0,68$$

Le composé défini de formule $As_u Ge_v$

$$x_{As} = \frac{u}{u+v} = 0,68 \rightarrow u = 0,68 \times (u+v) \rightarrow u \times (1-0,68) = 0,68 \times v \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,68}{(1-0,68)} = \frac{2}{1}$$

Le composé défini de formule $As_2 Ge$
(voir page 16, d'autres méthodes)

- En se basant sur le réseau de courbes d'analyse thermique, le diagramme incomplet, la description du diagramme de **la page 8** et les questions précédentes, préciser les coordonnées de chacun des points particuliers :

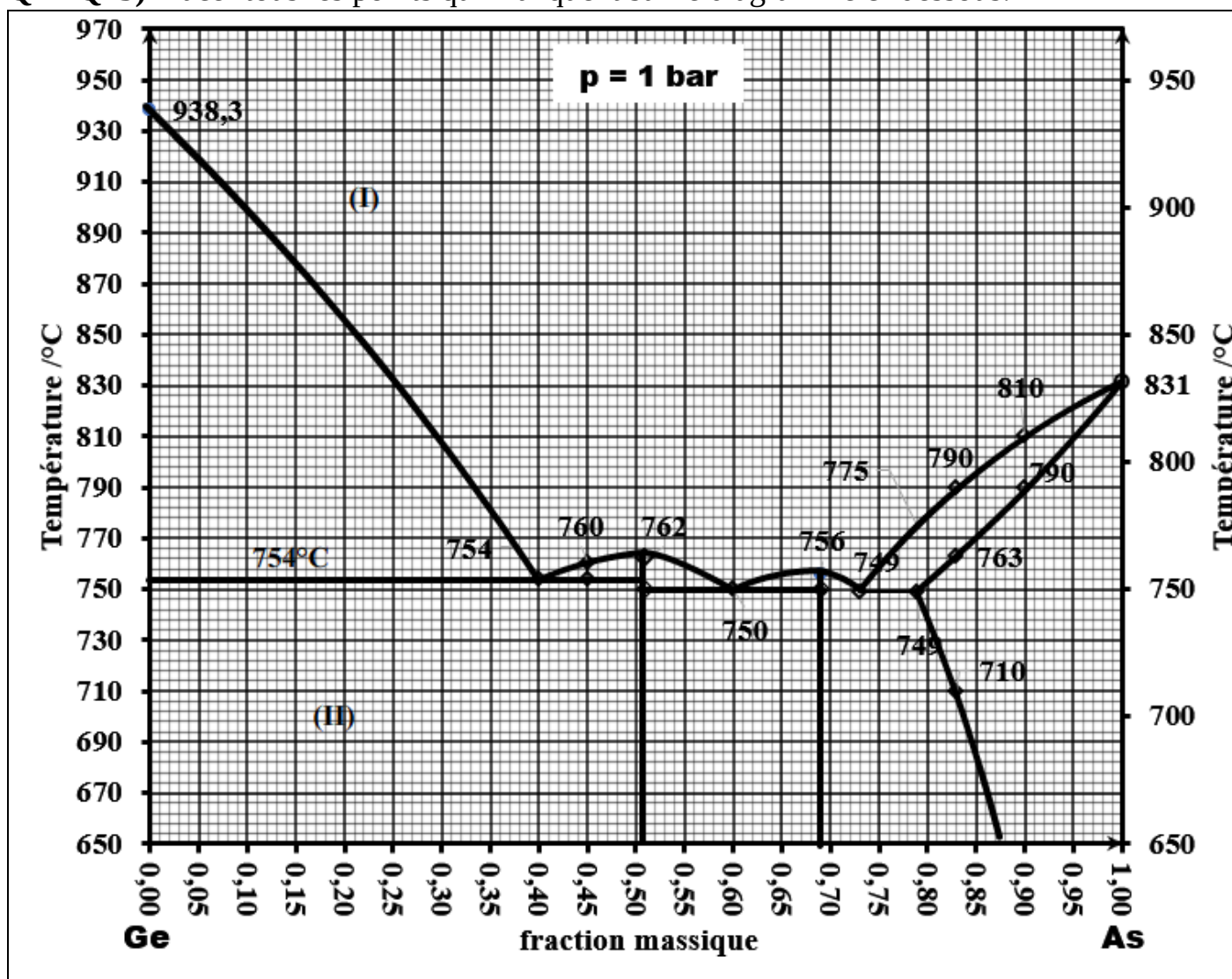
Q19) Points eutectiques et solubilité maximale.

- **1-** Point de coordonné (0,40,754°C) c'est **un point eutectique** à partir des courbes d'analyse thermique.
- **2-** Point de coordonné (0,60,750°C) c'est **un point eutectique** à partir de la courbe d'analyse thermique.
- **3-** Point de coordonné (0,73,749°C) c'est **un point eutectique** à partir de la courbe d'analyse thermique.
- **4-** Le point représentatif de la solubilité maximale de Ge dans As est de coordonnée ($w_{As} = 1 - w_{Ge} = 1 - 0,21 = 0,79$, 749°C). (Énoncé)

Q20) Composés définis et points de fusion des corps purs.

- **1-** Le composé défini **$AsGe$** à fusion congruente situé à $w_{As} = 0,51$ (question Q17) et son point de fusion est de 762°C(énoncé)
- **2-** Le composé défini **$As_2 Ge$** à fusion congruente situé à $w_{As} = 0,69$ et son point de fusion est de 756°C(énoncé)
- **3-** Point de coordonné (1, 831°C) c'est un point de fusion de As à partir de la courbe d'analyse thermique.
- **4-** Point de coordonné (0, 938,3°C) c'est un point de fusion de Ge à partir du diagramme.

Q21-Q23) Placer tous les points qui manquent sur le diagramme ci-dessous.



Q24) Compléter le diagramme en traçant les courbes qui manquent. Justifier l'allure du diagramme du côté de As.

Justification :

L'allure du diagramme du côté As est justifié par le fait que le germanium Ge est partiellement miscible dans As (énoncé).

Q25) Préciser la nature des phases dans chacun des domaines (I) et (II).

Domaine (I) : liquide

Domaine (II) : $Ge_{(sd)}$ et composé défini $AsGe_{(sd)}$.

Q26) Expliciter la transformation (nom et équation) ayant lieu sur le palier de température 754°C.

À 754°C, transformation eutectique : $liquide(w_{As} = 0,4) = Ge_{(sd)} + AsGe_{(sd)}$

- 35 g d'un mélange liquide de composition $w_{As} = 0,75$ est refroidit de 810°C jusqu'à 710°C .

Q27) Quelles sont les phases présentes à 710°C ?

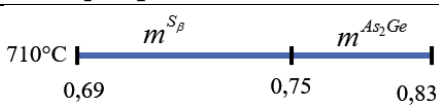
Les phases présentes à 710°C sont $S_{\beta(sd)}$ et $As_2Ge_{(sd)}$.

Q28) Donner la composition en arsenic dans chacune d'elles.

La composition en As dans la première phase solide : $S_{\beta(sd)}$: $w_{As}^{S_{\beta}} = 0,83$

La composition en As dans la phase deuxième phase solide $As_2Ge_{(sd)}$: $w_{As}^{As_2Ge} = 0,69$

Q29) Déterminer la masse de chaque phase.



$$\begin{cases} \frac{m^{S_{\beta}}}{m^{As_2Ge}} = \frac{0,75 - 0,69}{0,83 - 0,75} = 0,75 \\ m^{S_{\beta}} + m^{As_2Ge} = 35 \text{ g} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m^{S_{\beta}} = 15 \text{ g} \\ m^{As_2Ge} = 20 \text{ g} \end{cases}$$

Q30) Dédire la masse de l'arsenic dans chaque phase.

$$w_{As}^{S_{\beta}} = \frac{m_{As}^{S_{\beta}}}{m^{S_{\beta}}} = 0,83$$

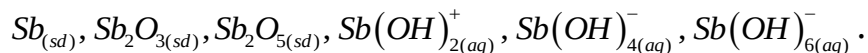
$$m_{As}^{S_{\beta}} = 0,83 \times m^{S_{\beta}} = 0,83 \times 15 = 12,45 \text{ g}$$

$$w_{As}^{As_2Ge} = \frac{m_{As}^{As_2Ge}}{m^{As_2Ge}} = 0,69$$

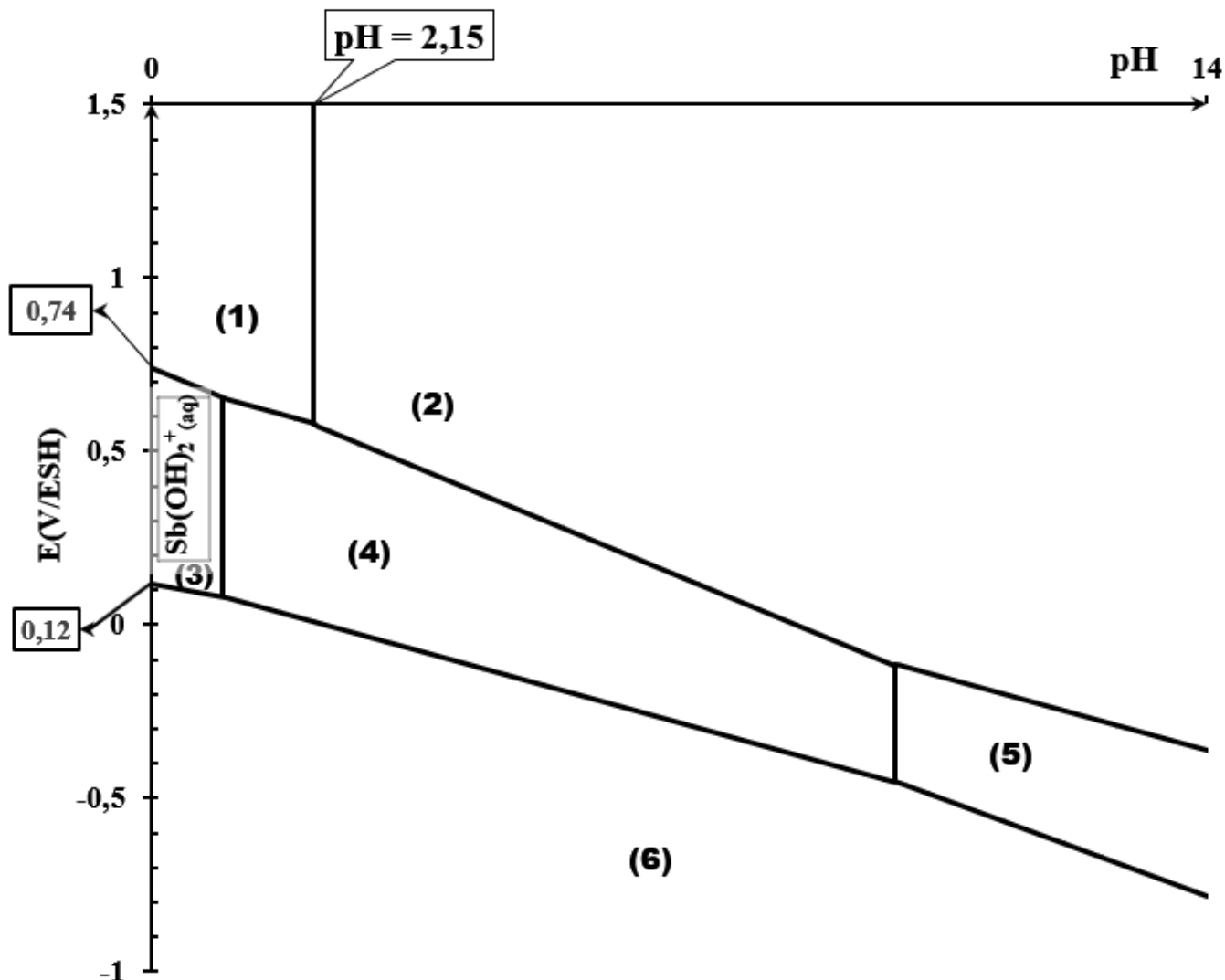
$$m_{As}^{As_2Ge} = 0,69 \times m^{As_2Ge} = 0,69 \times 20 = 13,80 \text{ g}$$

Problème III : diagramme de Pourbaix

Le diagramme potentiel-pH de l'antimoine fait intervenir les entités suivantes :



Ce diagramme a été tracé à 298K, pour une concentration de trace notée C_{tra} .



Q31-Q36) Donner le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'antimoine dans chacune des entités sus indiquées.

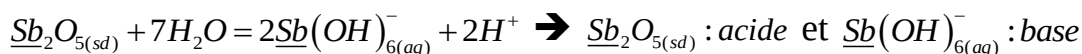
Entité	n.o (Sb)	Entité	n.o (Sb)
$\text{Sb}_{(sd)}$	0	$\text{Sb}(\text{OH})_{2(aq)}^+$	III
$\text{Sb}_2\text{O}_{3(sd)}$	III	$\text{Sb}(\text{OH})_{4(aq)}^-$	III
$\text{Sb}_2\text{O}_{5(sd)}$	V	$\text{Sb}(\text{OH})_{6(aq)}^-$	V

- Nous souhaitons attribuer à chacun des domaines numérotés de (1) à (6) l'entité correspondante.

Q37) Pour chacun des degrés d'oxydation, classer les entités en fonction du pH (classement horizontal). Justifier à chaque fois la réponse.

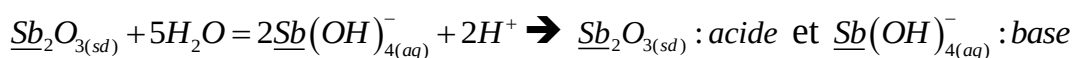
Pour un même d.o, on classe les entités selon leurs propriétés acido-basiques :

- Le nombre d'oxydation de Sb dans les entités $\underline{Sb}_2O_{5(sd)}$ et $\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$ est le même :



v	$\underline{Sb}_2O_{5(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$
---	-----------------------------	--------------------------------

- Le nombre d'oxydation de Sb dans les entités $\underline{Sb}_2O_{3(sd)}$ et $\underline{Sb}(OH)_{4(aq)}^-$ est le même :



III	$\underline{Sb}(OH)_{2(aq)}^+$	$\underline{Sb}_2O_{3(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{4(aq)}^-$
-----	--------------------------------	-----------------------------	--------------------------------

Q38-Q39) Attribuer les entités à chacun des domaines.

Domaine (1)	Domaine (2)	
$\underline{Sb}_2O_{5(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$	
Domaine (3)	Domaine (4)	Domaine (5)
$\underline{Sb}(OH)_{2(aq)}^+$	$\underline{Sb}_2O_{3(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{4(aq)}^-$
Domaine (6)		
$\underline{Sb}_{(sd)}$		

Q40) Déterminer la concentration C_{tra} utilisée pour tracer le diagramme de la page 12.

Du diagramme, la frontière entre $\underline{Sb}_2O_{5(sd)} / \underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$ est située à $pH = 2,15$

En plus, des données (page 2), la concentration de $\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$ est reliée au pH par la relation :

$$2 \times pH = 8,3 + 2 \times \log_{10} \left(\left[\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^- \right] \right)$$

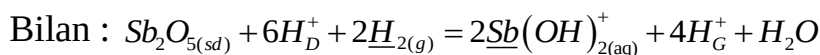
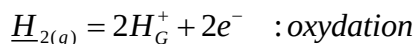
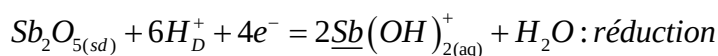
La convention de frontière : $\left[\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^- \right] = C_{tra}$

$$pH = \frac{8,3}{2} + \log_{10} (C_{tra}) = 2,15 \rightarrow \log_{10} (C_{tra}) = 2,15 - 4,15 = -2$$

D'où, $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Q41) Montrer que l'expression de la frontière séparant les domaines (1) et (3) s'écrit en fonction du potentiel standard rédox du couple mis en jeu et du pH.

Couple (1) : $Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+$



Le potentiel d'électrode :

$$E\left(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+\right) = E^\ominus\left(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+\right) + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[H_D^+]^6}{[Sb(OH)_{2(aq)}^+]^2} \right)$$

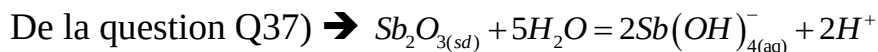
$$E\left(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+\right) = E^\ominus\left(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+\right) - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra}) - 0,09 \times pH$$

Q42) À l'aide du diagramme E-pH de la **page 12**, estimer la valeur du potentiel standard rédox du couple (1)/(3) de la question précédente.

$$\text{À pH} = 0 \rightarrow 0,74 = E^\ominus\left(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+\right) - 0,03 \times \log_{10}(10^{-2})$$

$$E^\ominus\left(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+\right) = 0,74 - 0,06 = 0,68 \text{ V}$$

Q43) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction impliquant les entités (4) et (5) du diagramme, étant donné que le pH à la frontière verticale qui les sépare est de 9,85.



$$\text{À l'équilibre, } K_3^\ominus = [H^+]^2 \times [Sb(OH)_{4(aq)}^-]^2$$

$$-\log_{10}(K_3^\ominus) = -\log_{10}([H^+]^2) - \log_{10}([Sb(OH)_{4(aq)}^-]^2)$$

$$-\log_{10}(K_3^\ominus) = 2 \times pH - 2 \times \log_{10}(C_{tra})$$

$$K_3^\ominus = 10^{-2 \times pH + 2 \times \log_{10}(C_{tra})}$$

Application numérique :

$$K_3^\ominus = 10^{-2 \times 9,85 + 2 \times \log_{10}(10^{-2})} = 10^{-23,7}$$

Ce qui confirme (données page 2) : $Sb_2O_{3(sd)} / Sb(OH)_{4(aq)}^- : pK_3^\ominus = 23,7$

Q44) Donner l'expression puis calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

$$\Delta_r G_T^\ominus = -R \times T \times \ln(K^\ominus)$$

Application numérique :

$$\Delta_r G_T^\ominus = -8,314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln(10^{-23,7}) = 135,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298K}^\ominus = -8,314 \times 298 \times \ln(10^{-23,7}) = 135204,2 \text{ J.mol}^{-1}$$

Q45) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de cette réaction à l'aide des grandeurs thermodynamiques appropriées données au début de l'énoncé.

$$\Delta_r G_T^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus = 2 \times \mu^\ominus(\underline{\text{Sb}}(\text{OH})_4^-, \text{aq}) + 2 \times \mu^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) - \mu^\ominus(\underline{\text{Sb}}_2\text{O}_3, \text{sd}) - 5 \times \mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{liq})$$

Q46) Déterminer la valeur du potentiel chimique standard $\mu^\ominus(\underline{\text{Sb}}(\text{OH})_4^-, \text{aq})$.

$$\mu^\ominus(\underline{\text{Sb}}(\text{OH})_4^-, \text{aq}) = \frac{\Delta_r G_T^\ominus + \mu^\ominus(\underline{\text{Sb}}_2\text{O}_3, \text{sd}) + 5 \times \mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) - 2 \times \mu^\ominus(\text{H}^+, \text{aq})}{2}$$

Application numérique

$$\mu^\ominus(\underline{\text{Sb}}(\text{OH})_4^-, \text{aq}) = \frac{135,20 - 769,9 + 5 \times (-237,2) - 2 \times 0}{2} = -910,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

Q18)

2^{ème} méthode :

$$x_{As} = \frac{n_{As}}{n_{As} + n_{Ge}} = \frac{m_{As}/M_{As}}{m_{As}/M_{As} + m_{Ge}/M_{Ge}} = \frac{m_{As}}{m_{As} + m_{Ge} \times (M_{As}/M_{Ge})}$$

$$x_{As} = \frac{w_{As}}{w_{As} + w_{Ge} \times (M_{As}/M_{Ge})} = \frac{w_{As}}{w_{As} + (1 - w_{As}) \times (M_{As}/M_{Ge})} = 0,67$$

Le composé défini de formule $As_u Ge_v$

$$x_{As} = \frac{u}{u + v} = 0,67 \rightarrow u = 0,67 \times (u + v) \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,67}{(1 - 0,67)} = \frac{2}{1}$$

D'où la formule : **As₂Ge**3^{ème} méthode

$$w_{As} = \frac{m_{As}}{m_{As} + m_{Ge}} = 0,69$$

$$w_{Ge} = \frac{m_{Ge}}{m_{As} + m_{Ge}} = 0,31$$

$$\frac{w_{As}}{w_{Ge}} = \frac{m_{As}}{m_{Ge}} = \frac{n_{As} \times M_{As}}{n_{Ge} \times M_{Ge}} \rightarrow \frac{n_{As}}{n_{Ge}} = \frac{w_{As}}{w_{Ge}} \times \left(\frac{M_{Ge}}{M_{As}} \right)$$

Le composé défini de formule $As_u Si_v$

$$\frac{u}{v} = \frac{n_{As}}{n_{Ge}} = \frac{w_{As}}{w_{Ge}} \times \left(\frac{M_{Ge}}{M_{As}} \right)$$

Application numérique :

$$\frac{u}{v} = \frac{0,69}{0,31} \times \left(\frac{73}{75} \right) \approx \frac{2}{1}$$

D'où la formule : **As₂Ge**