

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. 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 Physique et Chimie

Chimie inorganique

Cette épreuve comporte **47 questions** réparties sur **quatre problèmes** différents.
Les questions regroupées dans chaque problème contiennent plusieurs parties à noter.
Par exemple, la question Q25-Q26 de la page 11 sera divisée en deux parties Q25 et Q26.
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.

Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- $\% w_i^\varphi$: le pourcentage massique de « i » dans la phase φ .
- L'exposant \ominus signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :
 $V = 50,94$; $Se = 78,96$; $Cu = 63,55$; $As = 75,00$; $Si = 28,00$.
- Les numéros atomiques Z : $H = 1$; $O = 8$.

À 298 K,

- Potentiels standard redox à $\text{pH} = 0$:
 - $E^\ominus \left(\text{AsO}_4^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_3^- \right) = 0,91 \text{ V} / \text{ESH}$
 - $E^\ominus \left(\text{H}_2\text{AsO}_3^- / \text{As}_{(sd)} \right) = 0,43 \text{ V} / \text{ESH}$
 - $E^\ominus \left(\text{HAsO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{AsO}_3^- \right) = 0,57 \text{ V} / \text{ESH}$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$

Une partie du tableau périodique des éléments chimiques

Si	P	S
Ge	${}_{33}\text{As}$	Se
Sn	Sb	Te

L'arsenic est un élément chimique métalloïde ayant pour symbole « As » et pour numéro atomique, 33. Il se trouve naturellement dans la croûte terrestre, mais peut également être produit par des activités humaines telles que l'exploitation minière, la fusion et la combustion de combustibles fossiles.

L'arsenic est une substance toxique qui peut causer de graves problèmes de santé s'il est ingéré ou inhalé en grandes quantités. Il peut être présent dans l'eau, les aliments et les sols contaminés. Une exposition prolongée à l'arsenic peut causer des lésions cutanées, le cancer, les maladies cardiovasculaires et d'autres problèmes de santé.

Problème I : atomistique-liaison chimique

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.

• Donner pour l'ion dihydrogéoarséniate H_2AsO_4^- :

Q4) Un schéma de Lewis, sachant que l'atome **As** est l'atome central.

	H_2AsO_4^-
Schéma de Lewis	

- Préciser la notation (la formule) de Gillespie, la figure de répulsion, la géométrie et la forme de la molécule selon la méthode V.S.E.P.R.

Q5) Notation de Gillespie	
Q6) Figure de répulsion	
Q7) Géométrie spatiale	
Q8) Forme de la molécule	

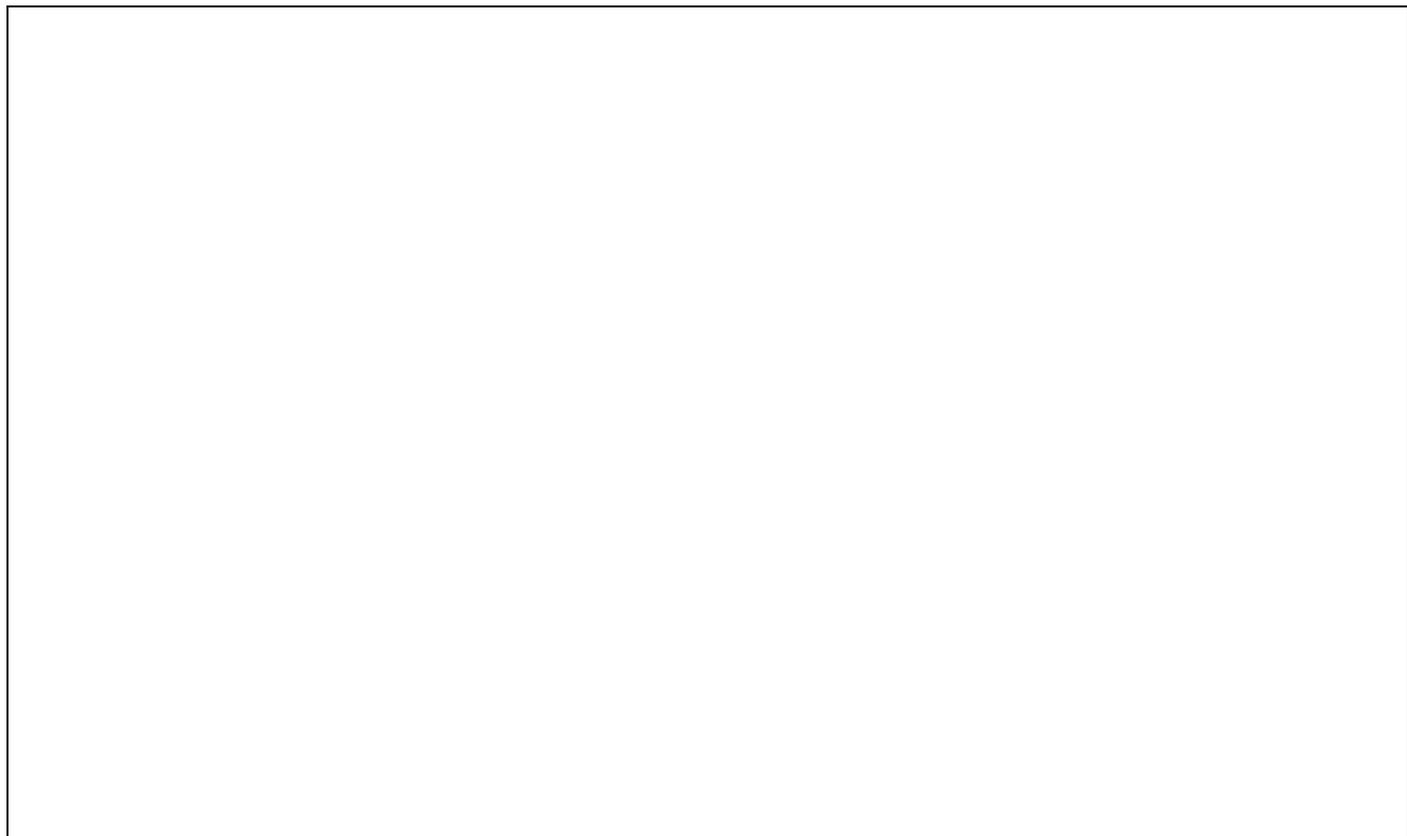
Problème II : cristallographie

Le sélénium « Se » est placé juste après l'arsenic « As » dans la classification périodique des éléments chimiques. Il donne avec le cuivre « Cu » et le vanadium « V » un composé intermétallique qui cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a = 556,36$ pm.

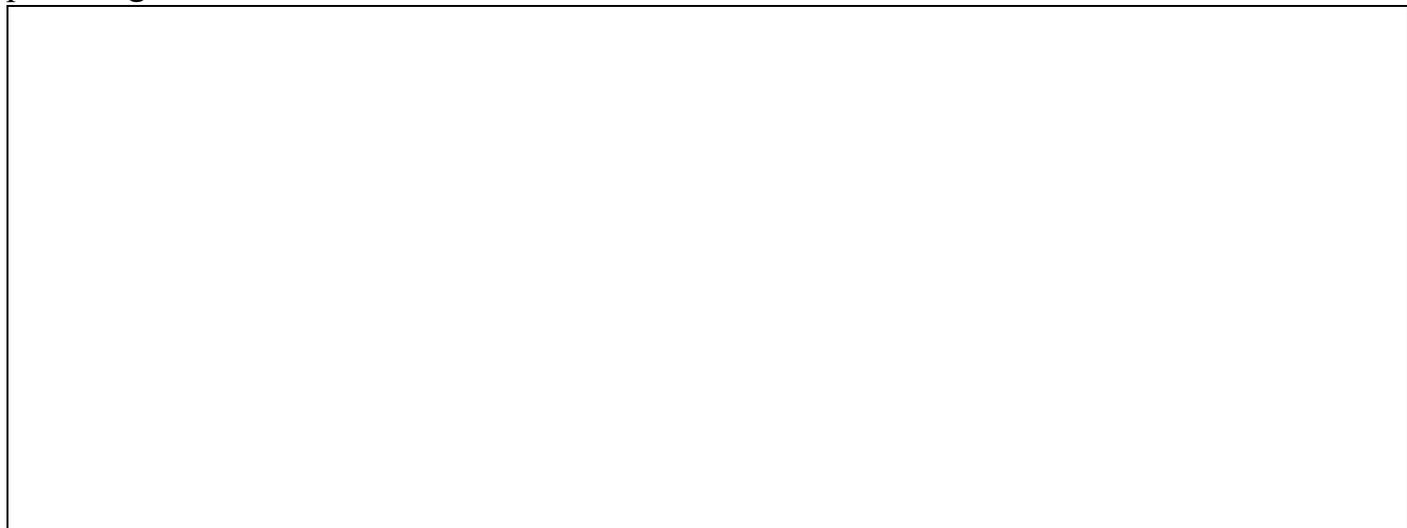
Les coordonnées réduites des atomes sont les suivantes :

- Se : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4, 3/4)$
- Cu : $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$

Q9) Donner une représentation en perspective la maille et de son contenu, sachant que l'atome de vanadium est situé au centre de la maille.



Q10) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) passant par l'origine.



Q11) Représenter sur la figure de la question **Q9)**, le 1^{er} plan après celui passant par l'origine de la famille (110). Justifier la réponse.

--

Q12) Représenter la trace des atomes dans le plan (110) de la question précédente.

--

Q13) Donner les expressions des distances les plus courtes : d_{V-Cu} et d_{Cu-Se} en fonction du paramètre « a » de la maille.

--	--

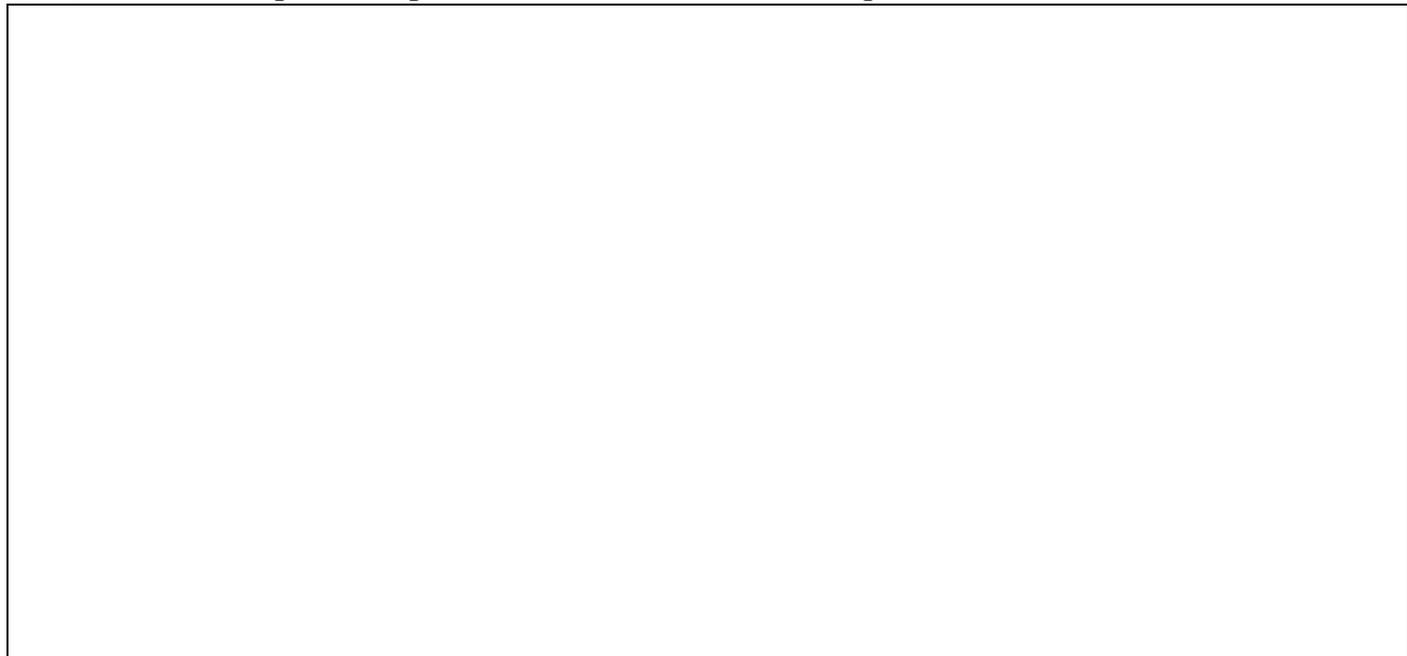
Q14) Quelle est la coordinence de chacun des atomes «V» et «Cu» ? Justifier chacune des réponses.

Coordinance de V =
Coordinance de Cu =

Q15) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille.

--

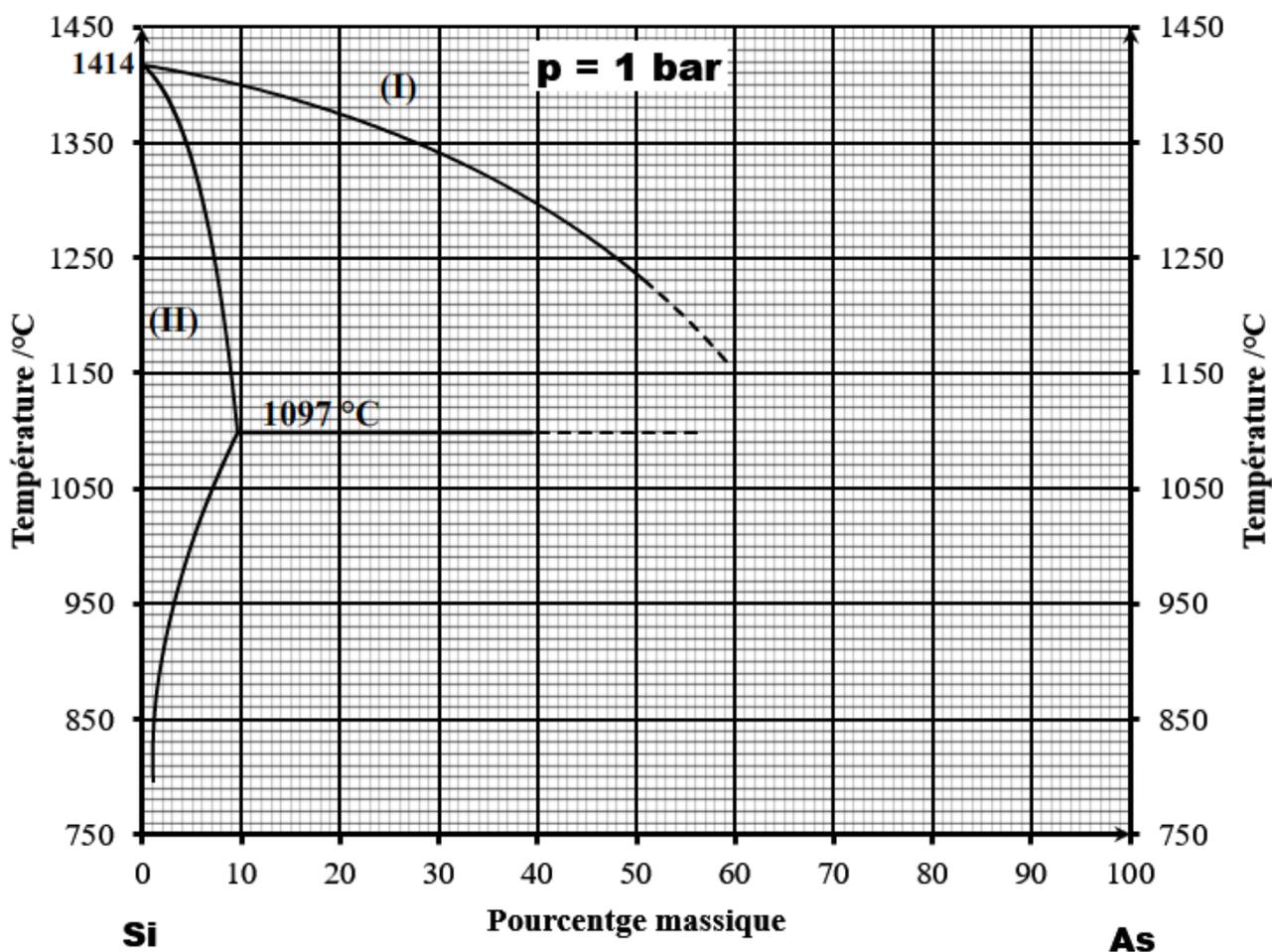
Q16) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du cristal.



Problème III : diagramme binaire liquide-solide

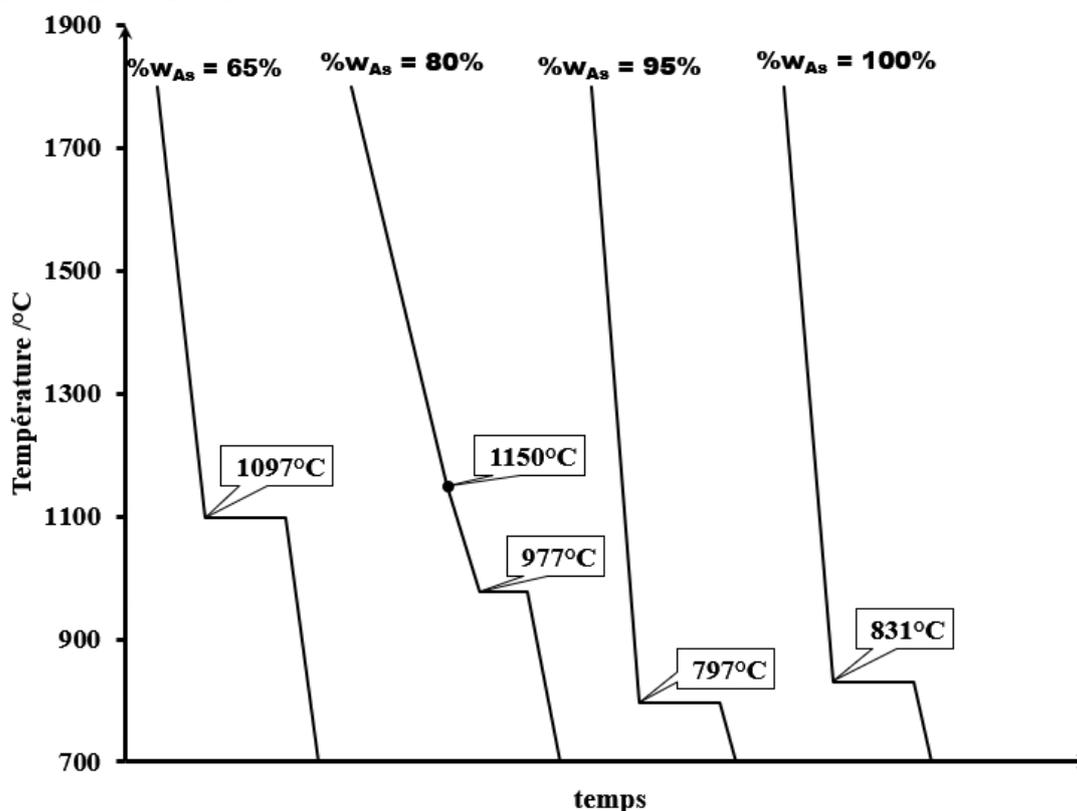
Les alliages Si-As ont des propriétés intéressantes pour une variété d'applications électroniques, notamment pour la fabrication de transistors à haute vitesse, de cellules solaires à haut rendement et de détecteurs de rayonnement infrarouge.

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



Pour cela, nous disposons des informations suivantes :

- Le diagramme binaire liquide-solide de Si-As montre :
 - Que le silicium n'est pas miscible dans l'arsenic, tandis que l'arsenic est partiellement miscible dans le silicium.
 - La présence de deux composés définis.
 - L'un de ces composés définis a pour formule AsSi et son point de fusion congruente est à 1200°C .
 - Le deuxième, de composition 84% massique en As, se décompose à la température 977°C en donnant le composé défini $\text{AsSi}_{(\text{sd})}$ et un liquide de composition 90% massique en As.
- 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 AsSi .

Q18) Déterminer la formule du composé défini de composition ($\% w_{As}$) = 84%.

--

• 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 :

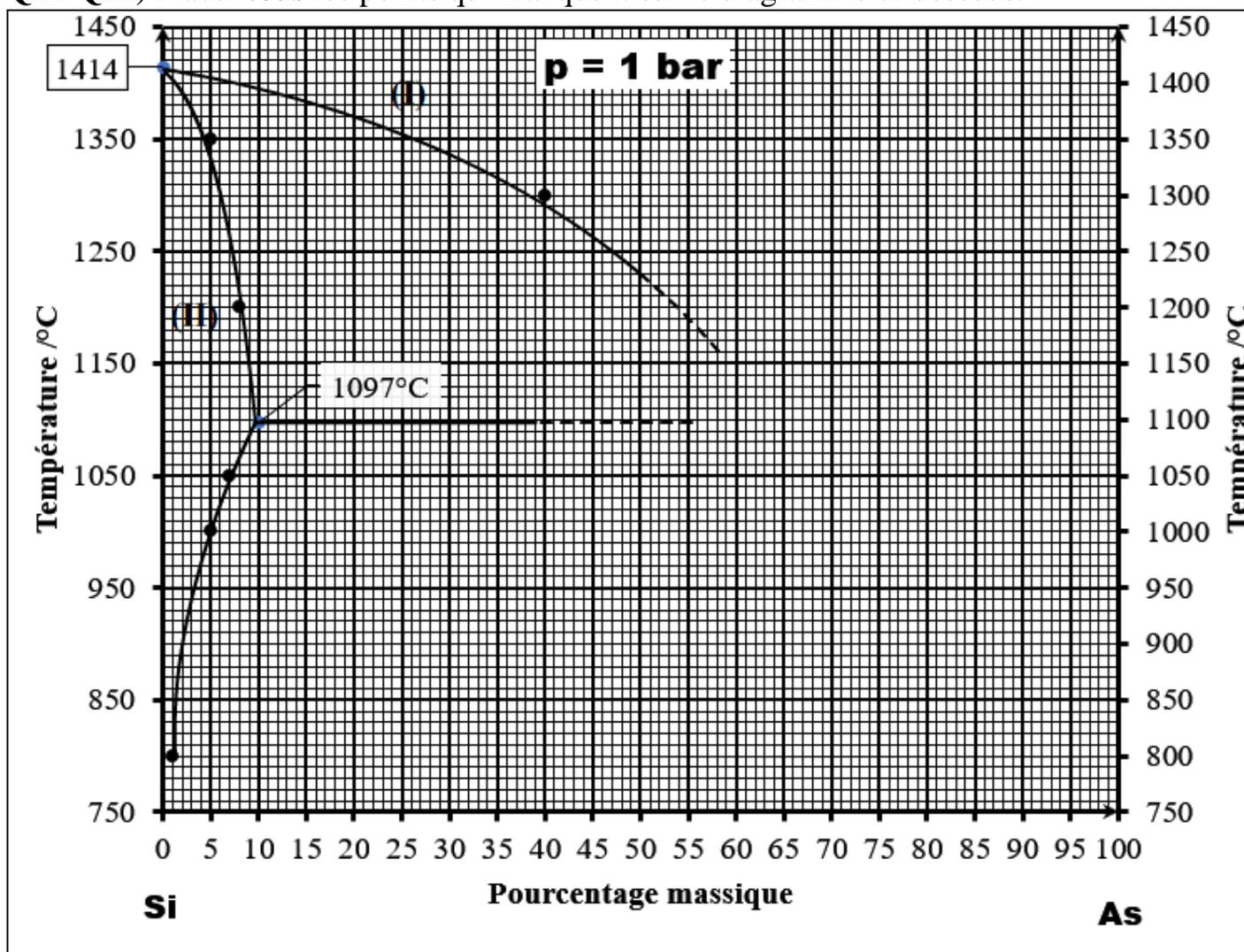
Q19) Points eutectiques, point péritectique et solubilité maximale.

1	
2	
3	
4	

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

1	
2	
3	
4	

Q21-Q22) Placer tous les points qui manquent sur le diagramme ci-dessous.



Q23) Compléter le diagramme en traçant les courbes qui manquent. Justifier l'allure du diagramme du côté de As.

Justification :

Q24) Préciser la nature des phases dans chacun des domaines (I) et (II).

Domaine (I) :

Domaine (II) :

Q25-Q26) Expliciter la transformation (nom et équation) ayant lieu sur chacun des paliers de températures 1097°C et 977°C.

À 1097°C,

À 977°C,

• Un mélange « As-Si » liquide de masse 22 g dont la composition $\%w_{As} = 40\%$ est refroidit de 1450°C jusqu'à $(1097 + \varepsilon)^\circ\text{C}$.

Q27) Quelles sont les phases présentes à $(1097 + \varepsilon)^\circ\text{C}$?

--

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

--

Q29) Déterminer la masse de chaque phase.

--

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

--	--

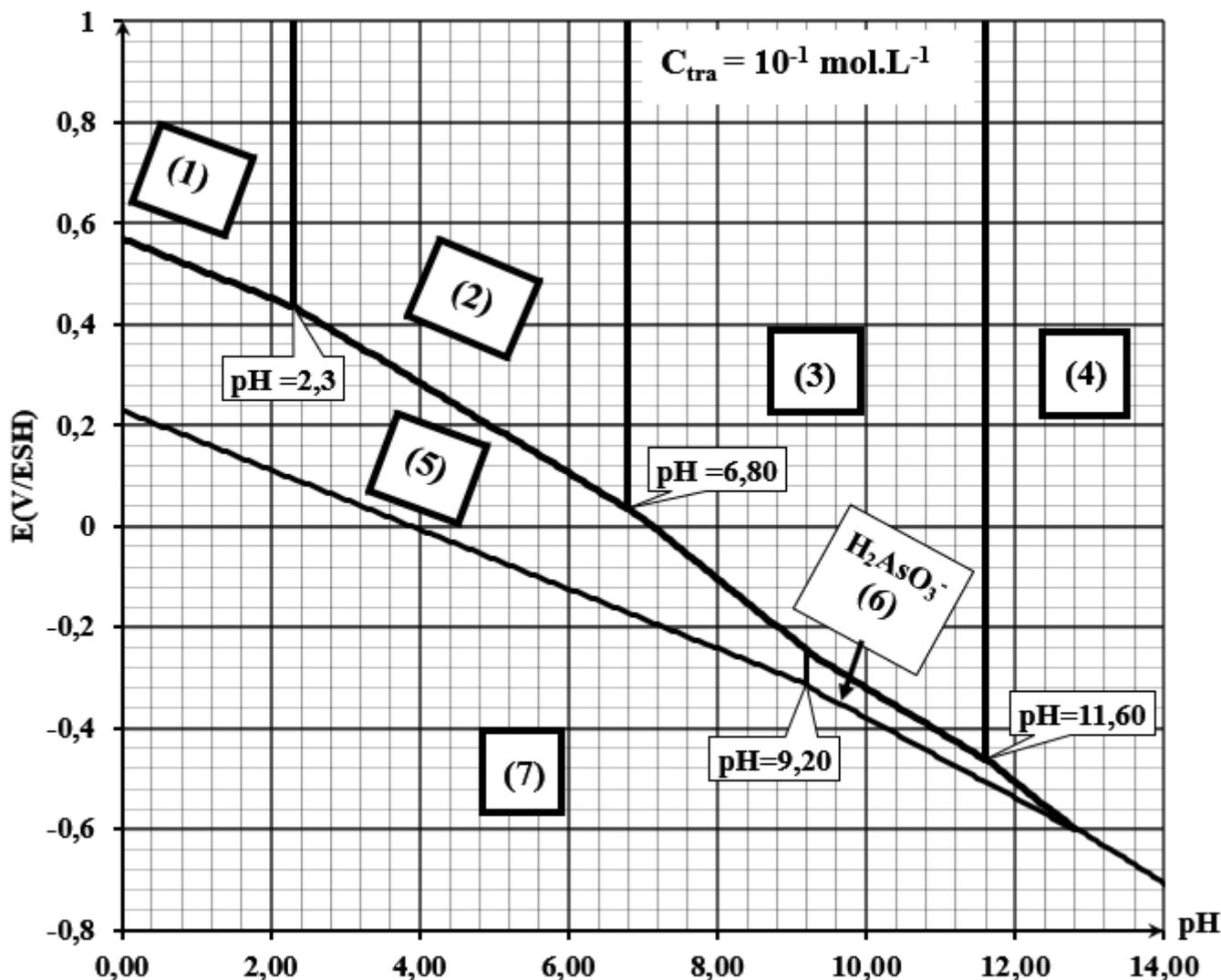
Problème IV : diagramme de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix de l'arsenic « As » fait intervenir les entités chimiques suivantes :



Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément « As » dissous est gale à $C_{tra} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière qui sépare les deux domaines de deux entités dissoutes, les concentrations en élément « As » dans chacune des entités sont les mêmes.



• Indexation du diagramme de Pourbaix :

Q31-Q36) Donner le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'arsenic dans chacune des entités suivantes :

Entité	n.o (As)	Entité	n.o (As)
$H_3AsO_{4(aq)}$		$HAsO_4^{2-}$	
$H_3AsO_{3(aq)}$		AsO_4^{3-}	
$H_2AsO_4^-$		$H_2AsO_3^-$	

Q37-Q42) Attribuer les entités $\text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)}$; $\text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)}$; $\text{H}_2\text{AsO}_{4(aq)}^-$; $\text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-$; $\text{HAsO}_{4(aq)}^{2-}$; $\text{AsO}_{4(aq)}^{3-}$ et $\text{As}_{(sd)}$ à chacun des domaines numérotés de (1) à (7) sur le diagramme.

Domaine (1)	Domaine (2)	Domaine (3)	Domaine (4)
Domaine (5)		Domaine (6)	
		$\text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-$	
Domaine (7)			

Q43) Montrer que l'expression numérique de la frontière séparant les domaines (4) et (6) s'écrit en fonction du potentiel standard du couple mis en jeu et du pH.

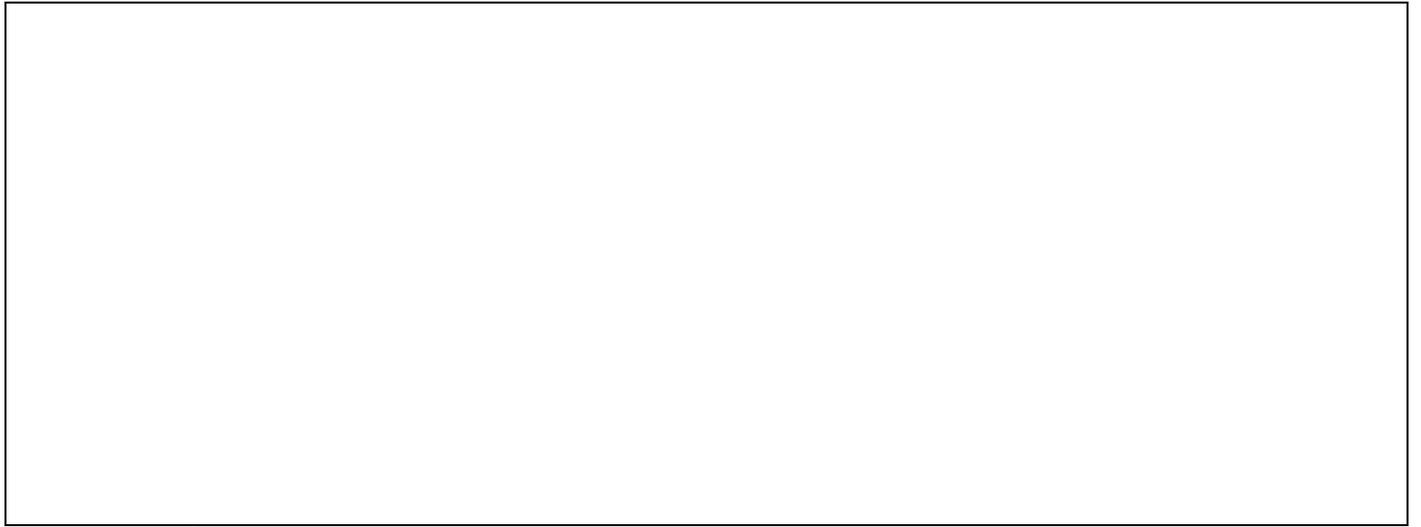
• La dismutation est un type particulier de réaction redox, dans laquelle une entité chimique instable joue à la fois le rôle d'oxydant dans un couple et de réducteur dans un autre couple réagit sur elle-même pour donner des entités plus stables.

Q44) Écrire l'équation de la réaction modélisant la dismutation de H_2AsO_3^- sachant que cette entité est l'oxydant du couple $\text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-/\text{As}_{(sd)}$ et le réducteur du couple $\text{AsO}_{4(aq)}^{3-}/\text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-$.

Q45) Retrouver par le calcul la valeur du pH à partir duquel H_2AsO_3^- se dismute, sachant que :

$$E(\text{H}_2\text{AsO}_3^- / \text{As}_{(sd)}) = 0,43 + 0,0196 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{C^\ominus} \right) - 0,079 \times pH$$

Q46-47) Établir l'expression donnant le potentiel redox standard du couple $\text{AsO}_4^{3-} / \text{As}_{(sd)}$ en fonction de $pK_a(\text{HAsO}_4^{2-} / \text{AsO}_4^{3-})$ et des potentiels standards rédox des couples $\text{HAsO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{AsO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{AsO}_3^- / \text{As}_{(sd)}$. Calculer sa valeur.



FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

Année : 2022-2023

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. 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 Physique et Chimie Chimie inorganique

Cette épreuve comporte **47 questions** réparties sur **quatre problèmes** différents.
Les questions regroupées dans chaque problème contiennent plusieurs parties à noter.
Par exemple, la question Q25-Q26 de la page 11 sera divisée en deux parties Q25 et Q26.
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.

Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- $\% w_i^\varphi$: le pourcentage massique de « i » dans la phase φ .
- L'exposant \ominus signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :
 $V = 50,94$; $Se = 78,96$; $Cu = 63,55$; $As = 75,00$; $Si = 28,00$.
- Les numéros atomiques Z : $H = 1$; $O = 8$.

À 298 K,

- Potentiels standard redox à $\text{pH} = 0$:
 - $E^\ominus \left(\text{AsO}_4^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_3^- \right) = 0,91 \text{ V} / \text{ESH}$
 - $E^\ominus \left(\text{H}_2\text{AsO}_3^- / \text{As}_{(sd)} \right) = 0,43 \text{ V} / \text{ESH}$
 - $E^\ominus \left(\text{HAsO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{AsO}_3^- \right) = 0,57 \text{ V} / \text{ESH}$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$

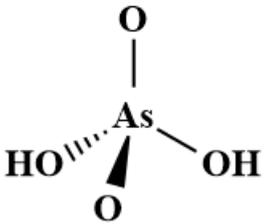
Une partie du tableau périodique des éléments chimiques

Si	P	S
Ge	$_{33}\text{As}$	Se
Sn	Sb	Te

L'arsenic est un élément chimique métalloïde ayant pour symbole « As » et pour numéro atomique, 33. Il se trouve naturellement dans la croûte terrestre, mais peut également être produit par des activités humaines telles que l'exploitation minière, la fusion et la combustion de combustibles fossiles.

L'arsenic est une substance toxique qui peut causer de graves problèmes de santé s'il est ingéré ou inhalé en grandes quantités. Il peut être présent dans l'eau, les aliments et les sols contaminés. Une exposition prolongée à l'arsenic peut causer des lésions cutanées, le cancer, les maladies cardiovasculaires et d'autres problèmes de santé.

- Préciser la notation (la formule) de Gillespie, la figure de répulsion, la géométrie et la forme de la molécule selon la méthode V.S.E.P.R.

Q5) Notation de Gillespie	AX_4E_0 ou AX_4
Q6) Figure de répulsion	Tétraèdre
Q7) Géométrie spatiale	
Q8) Forme de la molécule	Tétraédrique

Problème II : cristallographie

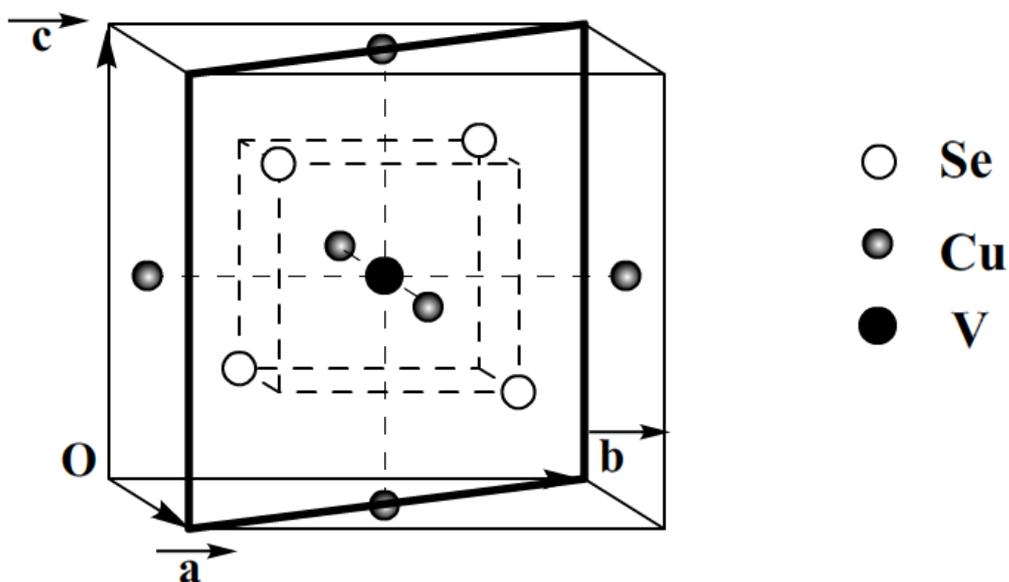
Le sélénium « Se » est placé juste après l'arsenic « As » dans la classification périodique des éléments chimiques. Il donne avec le cuivre « Cu » et le vanadium « V » un composé intermétallique qui cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a = 556,36$ pm.

Les coordonnées réduites des atomes sont les suivantes :

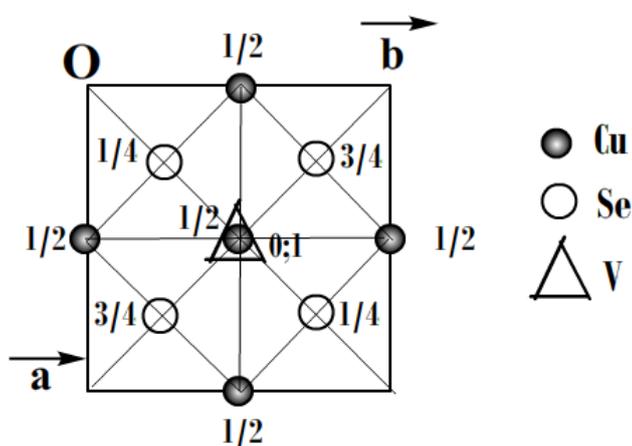
- Se : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4, 3/4)$
- Cu : $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$

Q9) Donner une représentation en perspective la maille et de son contenu, sachant que l'atome de vanadium est situé au centre de la maille.

question Q11)
Plan (110)



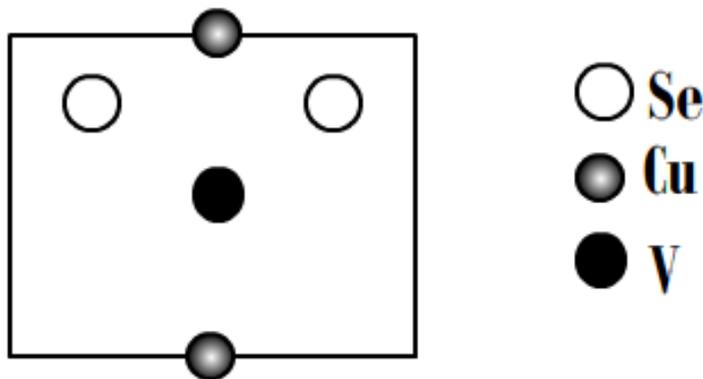
Q10) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) passant par l'origine.



Q11) Représenter sur la figure de la question **Q9)**, le 1^{er} plan après celui passant par l'origine de la famille (110). Justifier la réponse.

Le plan (110) coupe l'axe des x en 1 ; l'axe des y en 1 et l'axe des z à ∞

Q12) Représenter la trace des atomes dans le plan (110) de la question précédente.



Q13) Donner les expressions des distances les plus courtes : d_{V-Cu} et d_{Cu-Se} en fonction du paramètre « a » de la maille.

$$d_{V-Cu} = \frac{a}{2}$$

$$d_{Cu-Se} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Q14) Quelle est la coordinence de chacun des atomes «V» et «Cu» ? Justifier chacune des réponses.

Coordinence de V : 4 car il est entouré de 4 Se

Coordinence de Cu : 4 car il est entouré de 4 Se

Q15) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille.

$$n_{atom}(V) = 1$$

$$n_{atom}(Se) = 4$$

$$n_{atom}(Cu) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

La formule cristallographique : **Cu₃Se₄V**

Q16) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du cristal.

$$\text{La masse volumique s'écrit : } \rho = \frac{3 \times M_{Cu} + 4 \times M_{Se} + M_V}{N_A \times a^3}$$

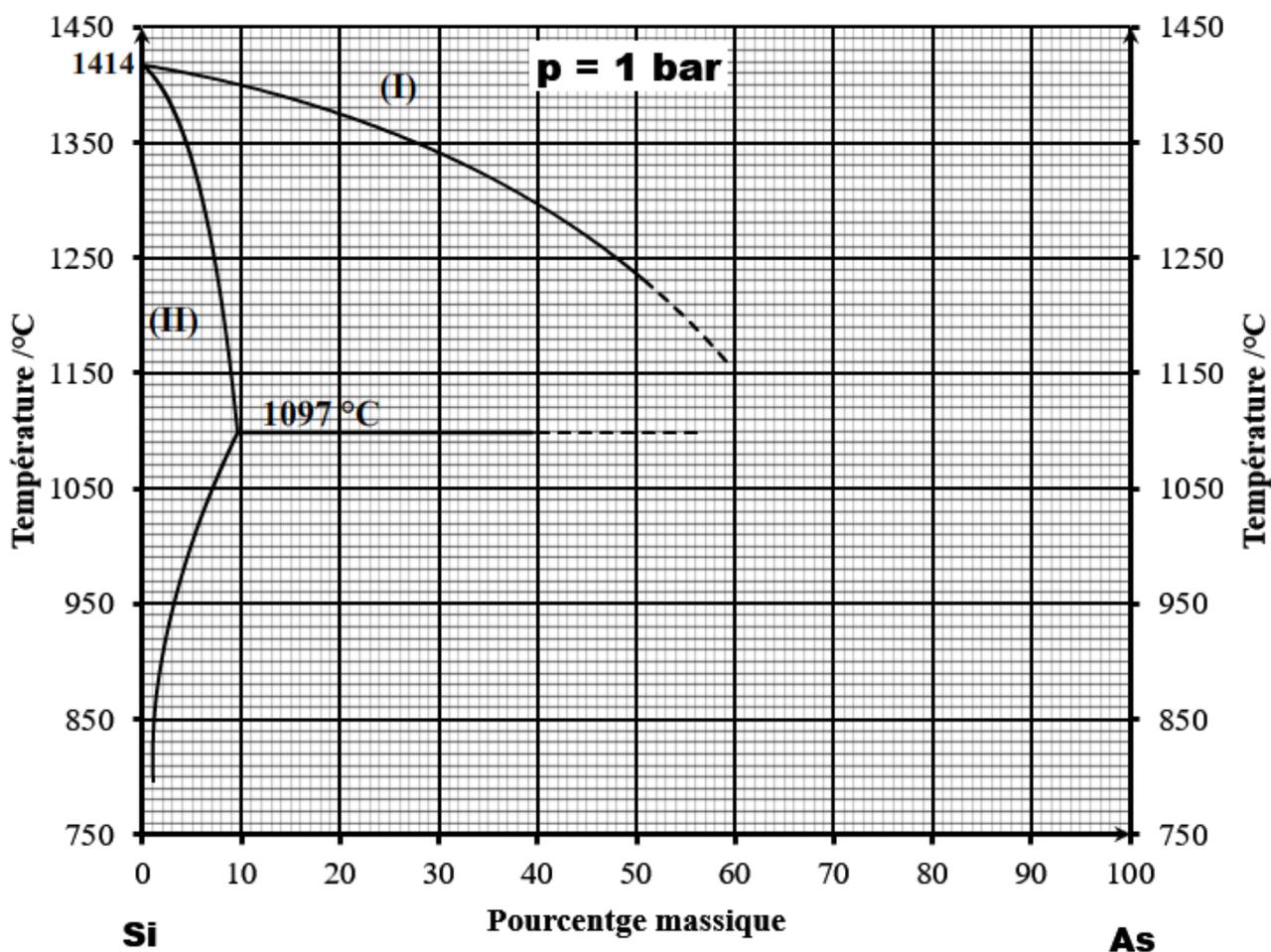
Application numérique :

$$\rho = \frac{3 \times 63,55 + 4 \times 78,96 + 50,94}{6,02 \times 10^{23} \times (556,36 \times 10^{-10})^3} = 5,38 \text{ g.cm}^{-3} = 5,38 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Problème III : diagramme binaire liquide-solide

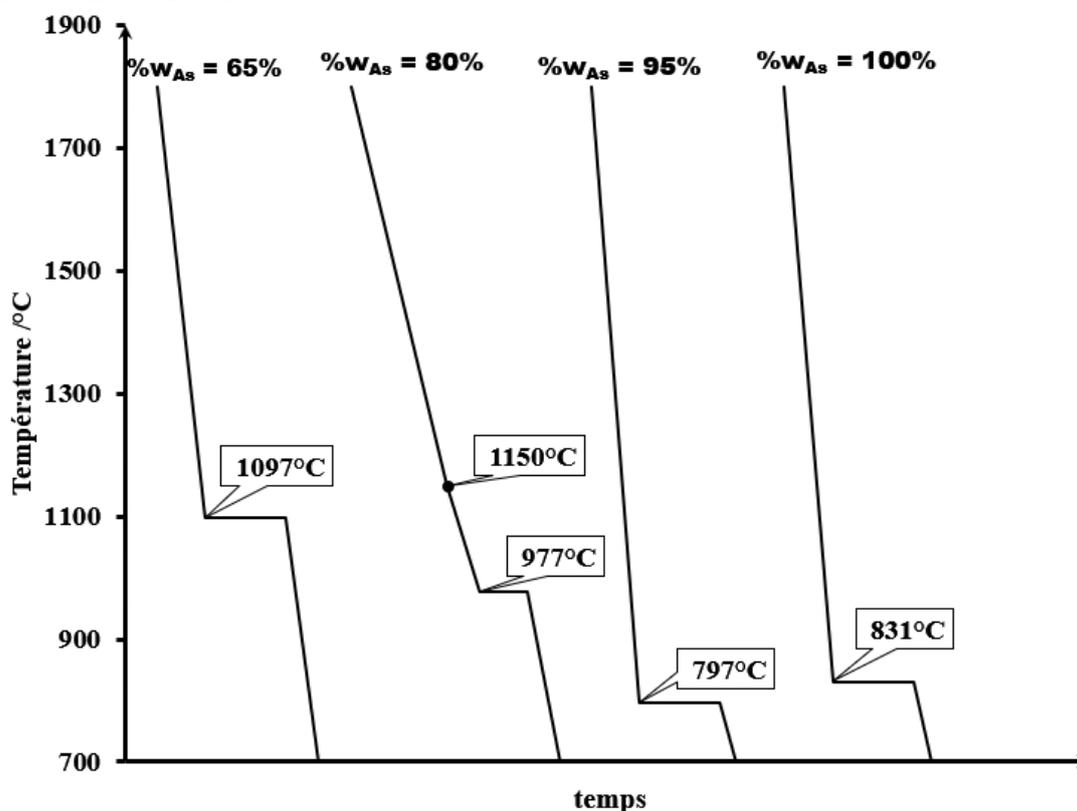
Les alliages Si-As ont des propriétés intéressantes pour une variété d'applications électroniques, notamment pour la fabrication de transistors à haute vitesse, de cellules solaires à haut rendement et de détecteurs de rayonnement infrarouge.

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



Pour cela, nous disposons des informations suivantes :

- Le diagramme binaire liquide-solide de Si-As montre :
 - Que le silicium n'est pas miscible dans l'arsenic, tandis que l'arsenic est partiellement miscible dans le silicium.
 - La présence de deux composés définis.
 - L'un de ces composés définis a pour formule AsSi et son point de fusion congruente est à 1200°C .
 - Le deuxième, de composition 84% massique en As, se décompose à la température 977°C en donnant le composé défini $\text{AsSi}_{(\text{sd})}$ et un liquide de composition 90% massique en As.
- Nous disposons aussi de quelques courbes d'analyse thermique de refroidissement sous la pression de 1 bar :



Q17) Déterminer la composition ($\%w_{\text{As}}$) du composé défini AsSi .

Le composé défini de formule AsSi

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

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

$$\rightarrow n_{\text{Si}} = 0,5 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} \times M_{\text{Si}} = 0,5 \times 28 = 14,0 \text{ g}$$

$$w_{\text{As}} = \frac{m_{\text{As}}}{m_{\text{As}} + m_{\text{Si}}} = \frac{37,5}{37,5 + 14,0} = 0,73 \rightarrow \%w_{\text{As}} = 73\%$$

Ou bien

De la formule AsSi

$$n_{\text{As}} = 1 \text{ mol et } n_{\text{Si}} = 1 \text{ mol}$$

$$w_{\text{As}} = \frac{n_{\text{As}} \times M_{\text{As}}}{n_{\text{As}} \times M_{\text{As}} + n_{\text{Si}} \times M_{\text{Si}}}$$

$$w_{\text{As}} = \frac{1 \times M_{\text{As}}}{1 \times M_{\text{As}} + 1 \times M_{\text{Si}}}$$

Application numérique :

$$w_{\text{As}} = \frac{1 \times 75}{1 \times 75 + 1 \times 28} = 0,73$$

Q18) Déterminer la formule du composé défini de composition ($\% w_{As}$) = 84%.

$$w_{As} = \frac{m_{As}}{m_{As} + m_{Si}} = 0,84$$

$$1 \text{ g de mélange} \rightarrow m_{As} = 0,84 \text{ g} \rightarrow n_{As} = \frac{m_{As}}{M_{As}} = \frac{0,84}{75} = 11,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{Si} = 0,16 \text{ g} \rightarrow n_{Si} = \frac{m_{Si}}{M_{Si}} = \frac{0,16}{28} = 5,71 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{As} = \frac{n_{As}}{n_{As} + n_{Si}} = 0,66$$

Le composé défini de formule As_uSi_v

$$x_{As} = \frac{u}{u+v} = 0,66 \rightarrow u = 0,66 \times (u+v) \rightarrow u \times (1-0,66) = 0,66 \times v \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,66}{(1-0,66)} \approx \frac{2}{1}$$

Le composé défini de formule As_2Si (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 :

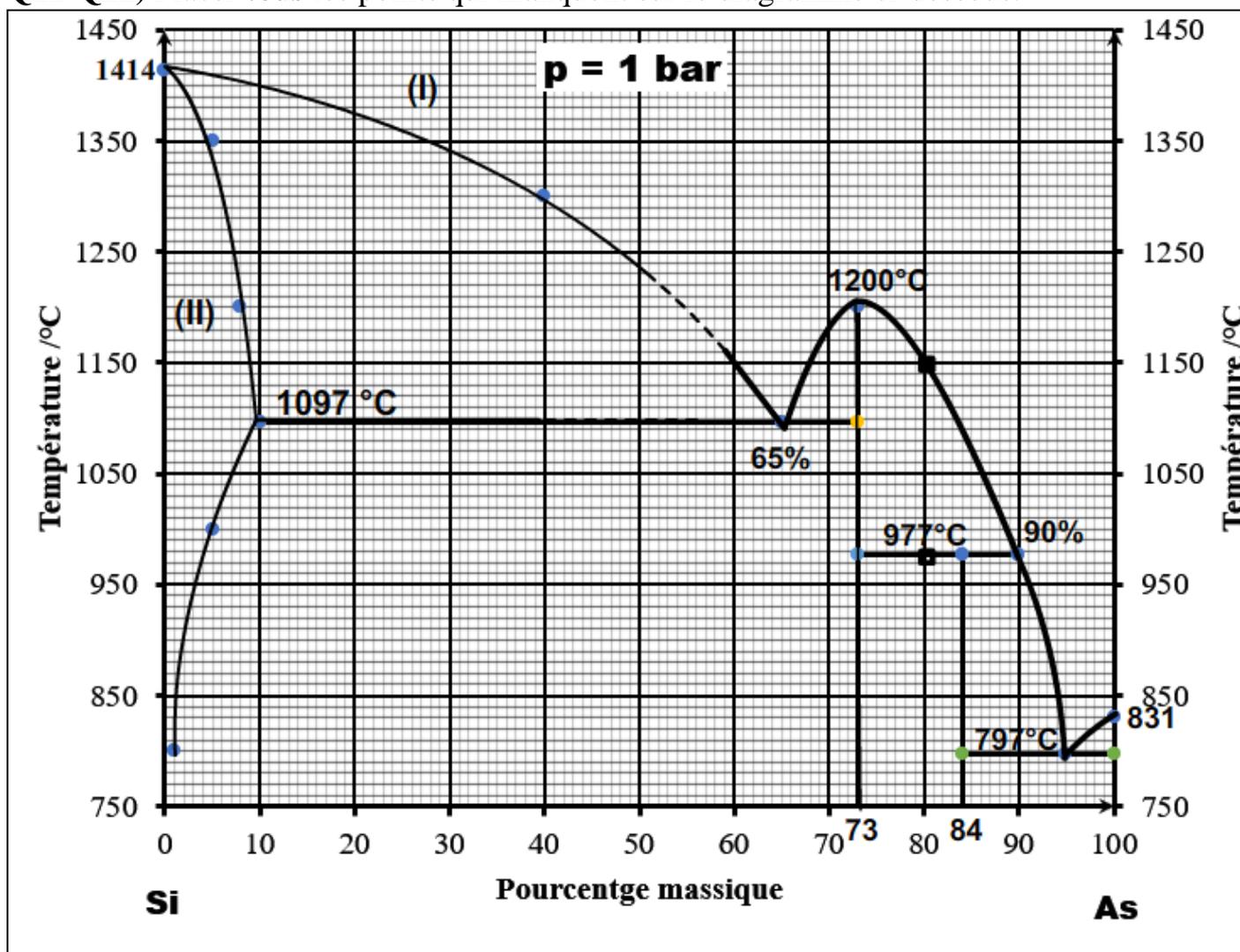
Q19) Points eutectiques, point péritectique et solubilité maximale.

1	Point de coordonné (65%,1097°C) c'est un point eutectique à partir de la courbe d'analyse thermique .
2	Point de coordonné (95%,797°C) c'est un point eutectique à partir de la courbe d'analyse thermique .
3	Point de coordonné (90%,977°C) c'est un point péritectique à partir de la description page 8 .
4	Le point représentatif de la solubilité maximale de As dans Si est de coordonnée ($\% w_{As} = 10\%$, 1097°C) à partir du diagramme incomplet .

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

1	Le composé défini $AsSi$ à fusion congruente (énoncé) situé à 73% (question Q17) et son point de fusion est de 1200°C(énoncé)
2	Le composé défini As_2Si (question Q18) à fusion non congruente situé à 84% (énoncé) et il se décompose à la température 977°C (courbe d'analyse thermique)
3	Point de coordonné (100%,831°C) c'est un point de fusion de As à partir de la courbe d'analyse thermique.
4	Point de coordonné (0%,1414°C) c'est un point de fusion de Si à partir du diagramme incomplet .

Q21-Q22) Placer **tous** les points qui manquent sur le diagramme ci-dessous.



Q23) 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 justifiée par le fait que le silicium Si est totalement non miscible dans As (énoncé).

Q24) Préciser la nature des phases dans chacun des domaines (I) et (II).

Domaine (I) : liquide.

Domaine (II) : α : solution solide de As dans Si.

Q25-Q26) Expliciter la transformation (nom et équation) ayant lieu sur chacun des paliers de températures 1097°C et 977°C .

À 1097°C , $\text{liquide}(\% w_{\text{As}} = 65\%) = S_{\alpha(sd)}(\% w_{\text{As}} = 10\%) + \text{AsSi}_{(sd)}$: transformation eutectique

À 977°C , $\text{As}_2\text{Si}_{(sd)} = \text{liquide}(\% w_{\text{As}} = 90\%) + \text{AsSi}_{(sd)}$: transformation péritectique

• Un mélange « As-Si » liquide de masse 22 g dont la composition $\% w_{\text{As}} = 40\%$ est refroidit de 1450°C jusqu'à $(1097 + \varepsilon)^\circ\text{C}$.

Q27) Quelles sont les phases présentes à $(1097 + \varepsilon)^\circ\text{C}$?

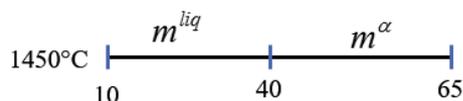
Les phases présentes à $(1097 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ sont $S_{\alpha(sd)}$ et liquide.

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

La composition en As dans la phase S_{α} : $\% w_{\text{As}}^{sd} = 10\%$

La composition en As dans la phase liquide : $\% w_{\text{As}}^{liq} = 65\%$

Q29) Déterminer la masse de chaque phase.



$$\begin{cases} \frac{m^{liq}}{m^{\alpha}} = \frac{40-10}{65-40} = 1,2 \\ m^{liq} + m^{\alpha} = 22 \text{ g} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m^{\alpha} = 10 \text{ g} \\ m^{liq} = 12 \text{ g} \end{cases}$$

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

$$\% w_{\text{As}}^{\alpha} = \frac{m_{\text{As}}^{\alpha}}{m^{\alpha}} \times 100 = 10\%$$

$$m_{\text{As}}^{\alpha} = \frac{10}{100} \times m^{\alpha} = 0,1 \times 10 = 1,0 \text{ g}$$

$$\% w_{\text{As}}^{liq} = \frac{m_{\text{As}}^{liq}}{m^{liq}} \times 100 = 65\%$$

$$m_{\text{As}}^{liq} = \frac{65\%}{100} \times m^{liq} = 0,65 \times 12 = 7,8 \text{ g}$$

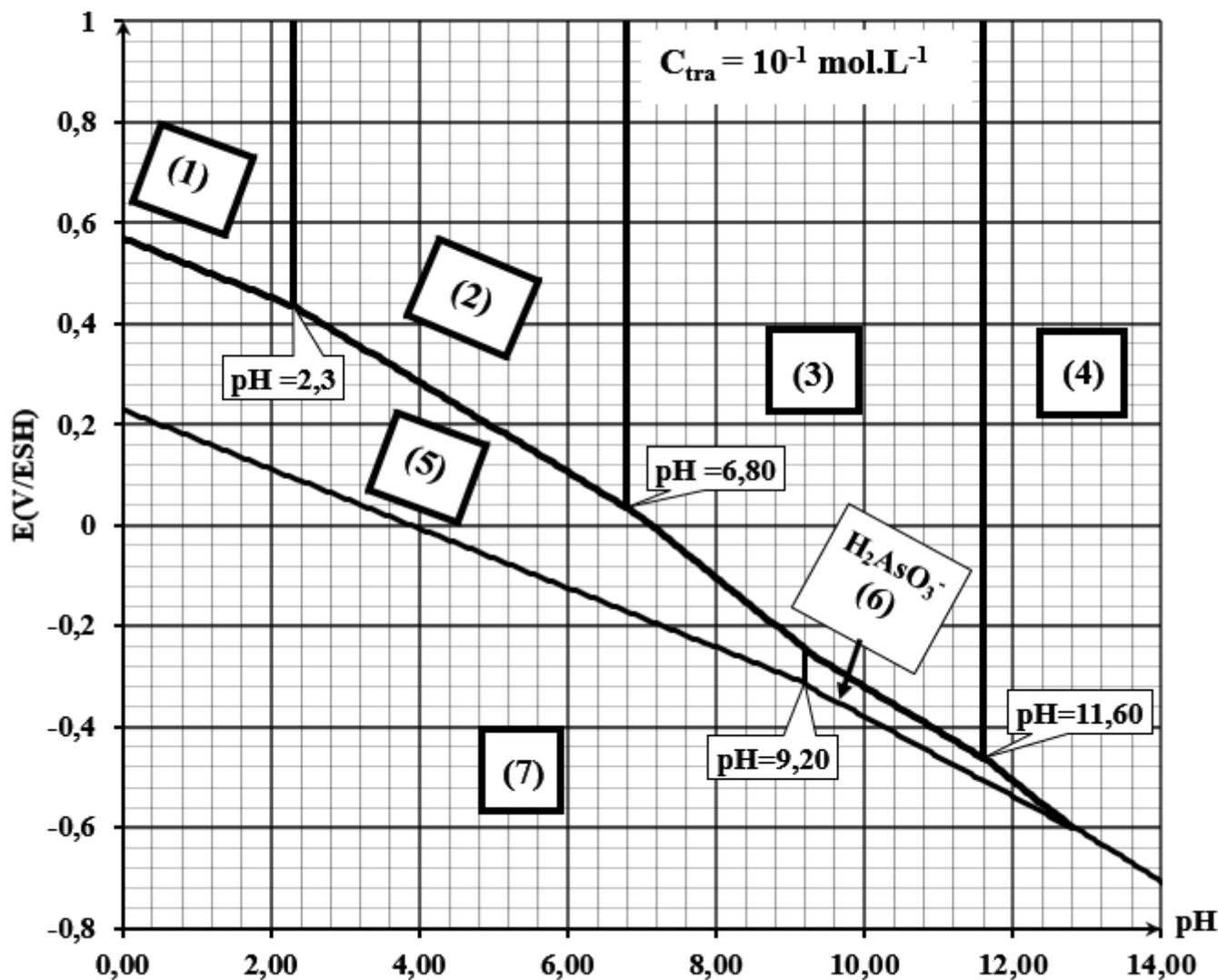
Problème IV : diagramme de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix de l'arsenic « As » fait intervenir les entités chimiques suivantes :



Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément « As » dissous est gale à $C_{\text{tra}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière qui sépare les deux domaines de deux entités dissoutes, les concentrations en élément « As » dans chacune des entités sont les mêmes.



• Indexation du diagramme de Pourbaix :

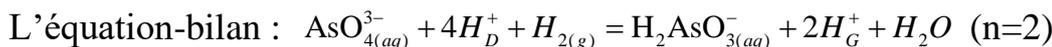
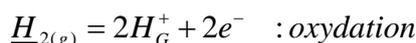
Q31-Q36) Donner le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'arsenic dans chacune des entités suivantes :

Entité	n.o (As)	Entité	n.o (As)
$\text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)}$	V	HAsO_4^{2-}	V
$\text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)}$	III	AsO_4^{3-}	V
H_2AsO_4^-	V	H_2AsO_3^-	III

Q37-Q42) Attribuer les entités $\text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)}$; $\text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)}$; $\text{H}_2\text{AsO}_{4(aq)}^-$; $\text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-$; $\text{HAsO}_{4(aq)}^{2-}$; $\text{AsO}_{4(aq)}^{3-}$ et $\text{As}_{(sd)}$ à chacun des domaines numérotés de (1) à (7) sur le diagramme.

Domaine (1)	Domaine (2)	Domaine (3)	Domaine (4)
$\text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)}$	$\text{H}_2\text{AsO}_{4(aq)}^-$	$\text{HAsO}_{4(aq)}^{2-}$	$\text{AsO}_{4(aq)}^{3-}$
Domaine (5)		Domaine (6)	
$\text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)}$		$\text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-$	
Domaine (7)			
$\text{As}_{(sd)}$			

Q43) Montrer que l'expression numérique de la frontière séparant les domaines (4) et (6) s'écrit en fonction du potentiel standard du couple mis en jeu et du pH.



La Loi de Nernst s'écrit :

$$E\left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-\right) = E^\ominus\left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-\right) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \times [\text{H}_D^+]^4}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]} \right)$$

$$E\left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-\right) = E^\ominus\left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-\right) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left([\text{H}_D^+]^4 \right)$$

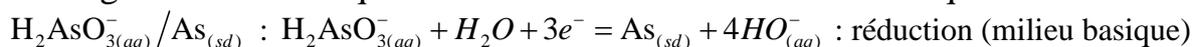
$$E\left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-\right) = E^\ominus\left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-\right) - 0,118 \times \text{pH}$$

$$E\left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-\right) = 0,91 - 0,118 \times \text{pH}$$

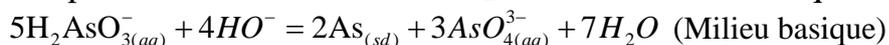
• La dismutation est un type particulier de réaction redox, dans laquelle une entité chimique instable joue à la fois le rôle d'oxydant dans un couple et de réducteur dans un autre couple réagit sur elle-même pour donner des entités plus stables.

Q44) Écrire l'équation de la réaction modélisant la dismutation de H_2AsO_3^- sachant que cette entité est l'oxydant du couple $\text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^- / \text{As}_{(sd)}$ et le réducteur du couple $\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_{3(aq)}^-$.

Le diagramme montre que la dismutation a lieu en milieu basique



L'équation de dismutation de H_2AsO_3^- en milieu basique est la suivante :



Q45) Retrouver par le calcul la valeur du pH à partir duquel H_2AsO_3^- se dismute, sachant que :

$$E\left(\text{H}_2\text{AsO}_3^- / \text{As}_{(sd)}\right) = 0,43 + 0,0196 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{C^\ominus} \right) - 0,079 \times pH$$

Pour cette valeur de pH : $E\left(\text{H}_2\text{AsO}_3^- / \text{As}_{(sd)}\right) = E\left(\text{AsO}_4^{3-} / \text{H}_2\text{AsO}_3^-\right)$

$$0,43 - 0,079 \times pH + 0,02 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{C^\ominus} \right) = 0,91 - 0,118 \times pH$$

$$0,43 - 0,079 \times pH + 0,02 \times \log_{10} \left(\frac{C_{tra}}{C^\ominus} \right) = 0,91 - 0,118 \times pH$$

$$pH \times (0,118 - 0,079) = 0,91 - 0,43 - 0,02 \times \log_{10} \left(\frac{C_{tra}}{C^\ominus} \right)$$

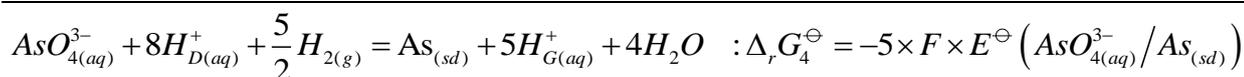
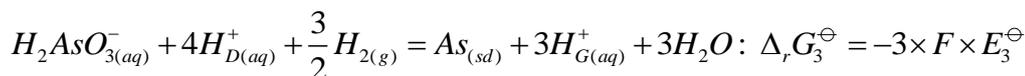
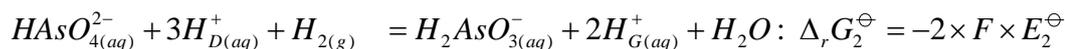
$$pH = \frac{0,91 - 0,43 - 0,02 \times \log_{10} \left(\frac{C_{tra}}{C^\ominus} \right)}{(0,118 - 0,079)}$$

Application numérique

$$pH = \frac{0,91 - 0,43 - 0,02 \times \log_{10} \left(\frac{10^{-1}}{1} \right)}{(0,118 - 0,079)} = 12,82$$

(Voir page 16, une autre méthode)

Q46-47) Établir l'expression donnant le potentiel redox standard du couple $\text{AsO}_4^{3-} / \text{As}_{(sd)}$ en fonction de $pK_a\left(\text{HAsO}_4^{2-} / \text{AsO}_4^{3-}\right)$ et des potentiels standards rédox des couples $\text{HAsO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{AsO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{AsO}_3^- / \text{As}_{(sd)}$. Calculer sa valeur.



Nous remarquons que : (4) = (-1) + (2) + (3)

$$\Delta_r G_4^\ominus = -\Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus + \Delta_r G_3^\ominus$$

$$-5 \times F \times E^\ominus \left(\text{AsO}_4^{3-} / \text{As}_{(sd)} \right) = R \times T \times \text{Ln}(K_a) - 2 \times F \times E_2^\ominus - 3 \times F \times E_3^\ominus$$

$$E^\ominus \left(\text{AsO}_4^{3-} / \text{As}_{(sd)} \right) = \frac{R \times T \times \text{Ln}(K_a) - 2 \times F \times E_2^\ominus - 3 \times F \times E_3^\ominus}{-5 \times F}$$

$$E^\ominus \left(\text{AsO}_4^{3-} / \text{As}_{(sd)} \right) = -\frac{R \times T}{5 \times F} \times \text{Ln}(K_a) + \frac{1}{5} \times (2 \times E_2^\ominus + 3 \times E_3^\ominus)$$

$$E^{\ominus} \left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{As}_{(sd)} \right) = -\frac{0,059}{5} \times \log_{10} (K_a) + \frac{1}{5} \times (2 \times E_2^{\ominus} + 3 \times E_3^{\ominus})$$

$$E^{\ominus} \left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{As}_{(sd)} \right) = \frac{0,059}{5} \times pK_a + \frac{1}{5} \times (2 \times E_2^{\ominus} + 3 \times E_3^{\ominus})$$

Du diagramme $pK_a = \text{pH} = 11,6$

$$E^{\ominus} \left(\text{AsO}_{4(aq)}^{3-} / \text{As}_{(sd)} \right) = \frac{0,059}{5} \times 11,6 + \frac{1}{5} \times (2 \times 0,57 + 3 \times 0,43) = 0,62 \text{ V} / \text{ESH}$$

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

Q18)

2^{ème} méthode :

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

$$x_{As} = \frac{w_{As}}{w_{As} + w_{Si} \times (M_{As}/M_{Si})} = \frac{w_{As}}{w_{As} + (1 - w_{As}) \times (M_{As}/M_{Si})} = 0,66$$

Le composé défini de formule As_uSi_v

$$x_{As} = \frac{u}{u+v} = 0,66 \rightarrow u = 0,66 \times (u+v) \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,66}{(1-0,66)} \approx \frac{2}{1}$$

D'où la formule : As_2Si 3^{ème} méthode

$$w_{As} = \frac{m_{As}}{m_{As} + m_{Si}} = 0,84$$

$$w_{Si} = \frac{m_{Si}}{m_{As} + m_{Si}} = 0,16$$

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

Le composé défini de formule As_uSi_v

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

Application numérique :

$$\frac{u}{v} = \frac{0,84}{0,16} \times \left(\frac{28}{75} \right) \approx \frac{2}{1}$$

D'où la formule : As_2Si Q45) 2^{ème} méthode :

$$E\left(\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)/\text{As}_{(sd)}\right) = 0,43 + 0,0196 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)]}{(C^\oplus)} \right) - 0,079 \times pH$$

$$0,079 \times pH = 0,43 + 0,0196 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)]}{(C^\oplus)} \right) - E\left(\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)/\text{As}_{(sd)}\right)$$

$$pH = \frac{0,43 + 0,0196 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)]}{(C^\oplus)} \right) - E\left(\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)/\text{As}_{(sd)}\right)}{0,079}$$

Du diagramme $E\left(\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)/\text{As}_{(sd)}\right) = E\left(\text{AsO}_4^{3-}/\text{H}_2\text{AsO}_3^-(aq)\right) \approx -0,6 \text{ V} / ESH$

$$pH \approx \frac{0,43 + 0,0196 \times \log_{10} \left(\frac{10^{-1}}{(C^\oplus)} \right) + 0,6}{0,079} = 12,8$$