

## Partie 1

### Structure cristalline du sélénure de zinc

Le sélénure 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  $Se^{2-}$  occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les ions  $Zn^{2+}$  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  $\rho(ZnSe) = 5,263 \text{ g.cm}^{-3}$ .

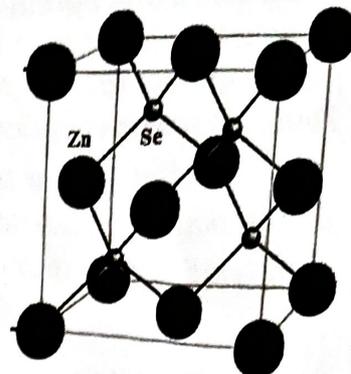


Figure 1 : Maille représentative de la structure de la blende  $ZnSe$ .

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 $M$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	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**

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  $25^\circ C$ ).

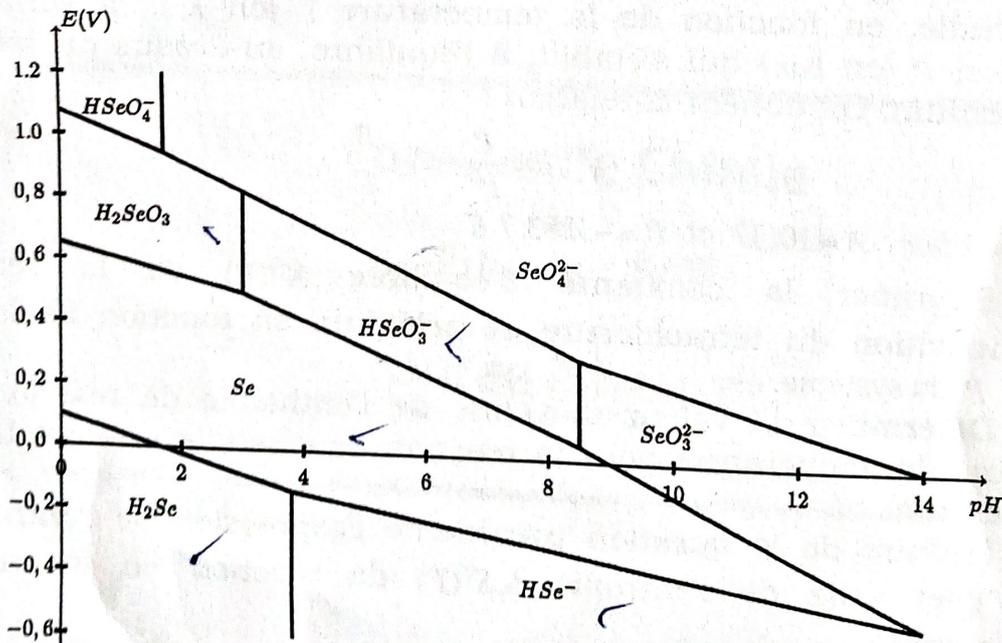


Figure 2 : Diagramme  $E - pH$  de  $Se$

- 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.

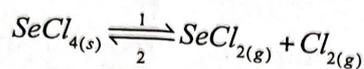
Le dioxyde de sélénium  $SeO_2$  est un oxydant doux qui peut oxyder les ions  $Cr^{2+}$

en ions  $Cr^{3+}$  en milieu acide.

- 2.6. Écrire la demi-équation rédox du couple  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ .
- 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 7,69 mL d'une solution de  $SeO_2$  à  $0,04 mol.L^{-1}$  réagit exactement avec 12,3 mL d'une solution de sulfate de chrome (II) à  $0,1 mol.L^{-1}$  ? 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 :



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. Dédire 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.