

BCPST 1 – Devoir Surveillé n°2 – CHIMIE

Mercredi 15 Octobre 2025 – 1h30

Usage de la calculatrice : autorisé

Toute réponse doit être justifiée. Tout résultat final doit être mis en valeur.

On attend un résultat littéral préalablement à toute application numérique, ainsi que des réponses concises mais précises.

EXERCICE 1 : AUTOUR DU SÉLÉNIUM

(≈ 55 min)

Considéré jadis comme absolument toxique et indésirable, le sélénium est un exemple-type de «nouvel» oligo-élément essentiel. Cet élément, certes l'un des plus toxiques qu'on connaisse au-dessus de certaines concentrations, joue néanmoins aux doses convenables un rôle physiologique de première importance.

Le sélénium a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) et son collègue Johann Gottlieb Gahn (1745-1818) qui étudiaient des méthodes de production de l'acide sulfurique dans des chambres de plomb. Dans le fond de ces chambres, ils obtenaient des dépôts très odorants lorsque chauffés au chalumeau. En premier lieu, ils pensèrent qu'il s'agissait de tellure (découvert en 1783), mais une analyse plus minutieuse démontra que ce n'était pas le cas. Comme le tellure tire son nom de la Terre (Tellus en latin), Berzelius nomma ce nouvel élément sélénium, en référence à la Lune (Σελήνη ou Séléné est la déesse grecque de la Lune). Il se trouve que le tellure se situe juste en-dessous du sélénium dans le tableau périodique.

Données : Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Partie A - Le sélénium atomique

La configuration électronique de valence de l'atome de sélénium dans son état fondamental s'écrit $[\text{Se}]_{\text{valence}} = 4s^2 4p^4$.

1. En déduire la position du sélénium dans le tableau périodique (bloc, période et colonne).
2. Déterminer la configuration électronique de l'élément en tête de la colonne du sélénium puis en déduire son numéro atomique.

Partie B – Composés à base de sélénium, carbone et hydrogène

3. Donner la représentation de Lewis des molécules et ions suivants : SeH_2 ; CSe_2 ; SeH_3^+ (on précise que le carbone est l'élément central de l'espèce CSe_2).
4. Donner pour ces trois molécules la formule VSEPR et la géométrie autour de l'atome central. Proposer alors une représentation spatiale de chaque molécule en donnant la valeur théorique des angles de liaisons attendus.
5. On observe deux valeurs d'angle de liaisons différentes dans SeH_2 et SeH_3^+ . Préciser dans laquelle des deux molécules l'angle est le plus grand et proposer une explication.

Partie C – Composés à base de sélénium et de chlore

6. Le sélénium peut former avec le chlore les molécules SeCl_4 et SeCl_6 . Donner la formule de Lewis la plus représentative pour chacun de ces deux composés.
7. Peut-on a priori obtenir les mêmes composés avec les autres éléments de la colonne à laquelle appartient le sélénium ? Justifier brièvement la réponse.

Partie D – Composés à base de sélénium et d'oxygène

On s'intéresse dans cette partie aux composés suivants : SeO_3 ; SeO_3^{2-} ; HSeO_3^- .

8. Donner la représentation de Lewis la plus représentative de ces composés en tenant compte des consignes suivantes :
 - Dans tous ces composés, les 3 atomes d'oxygène sont liés au sélénium ;
 - Dans HSeO_3^- , l'hydrogène est lié à un des atomes d'oxygène ;
 - Si plusieurs formules mésomères de poids équivalent existent, les représenter en indiquant comment on passe de l'une à l'autre par le formalisme des flèches courbes.
9. D'après la théorie VSEPR, quelle est la géométrie prévue autour de l'atome de sélénium dans ces trois composés ?
10. L'analyse de ces trois composés fait apparaître 4 longueurs de liaisons SeO différentes, notées L_1 , L_2 , L_3 et L_4 . Attribuer une ou plusieurs d'entre elles à chacun de ces composés et comparer leurs valeurs.

Les ions thiocyanate SCN^- sont des produits du catabolisme de l'acide cyanhydrique HCN présent dans la fumée de cigarette. Ce sont des marqueurs biologiques du tabagisme. Dans cet exercice, on se propose d'étudier le dosage par étalonnage des ions SCN^- présents dans la salive.

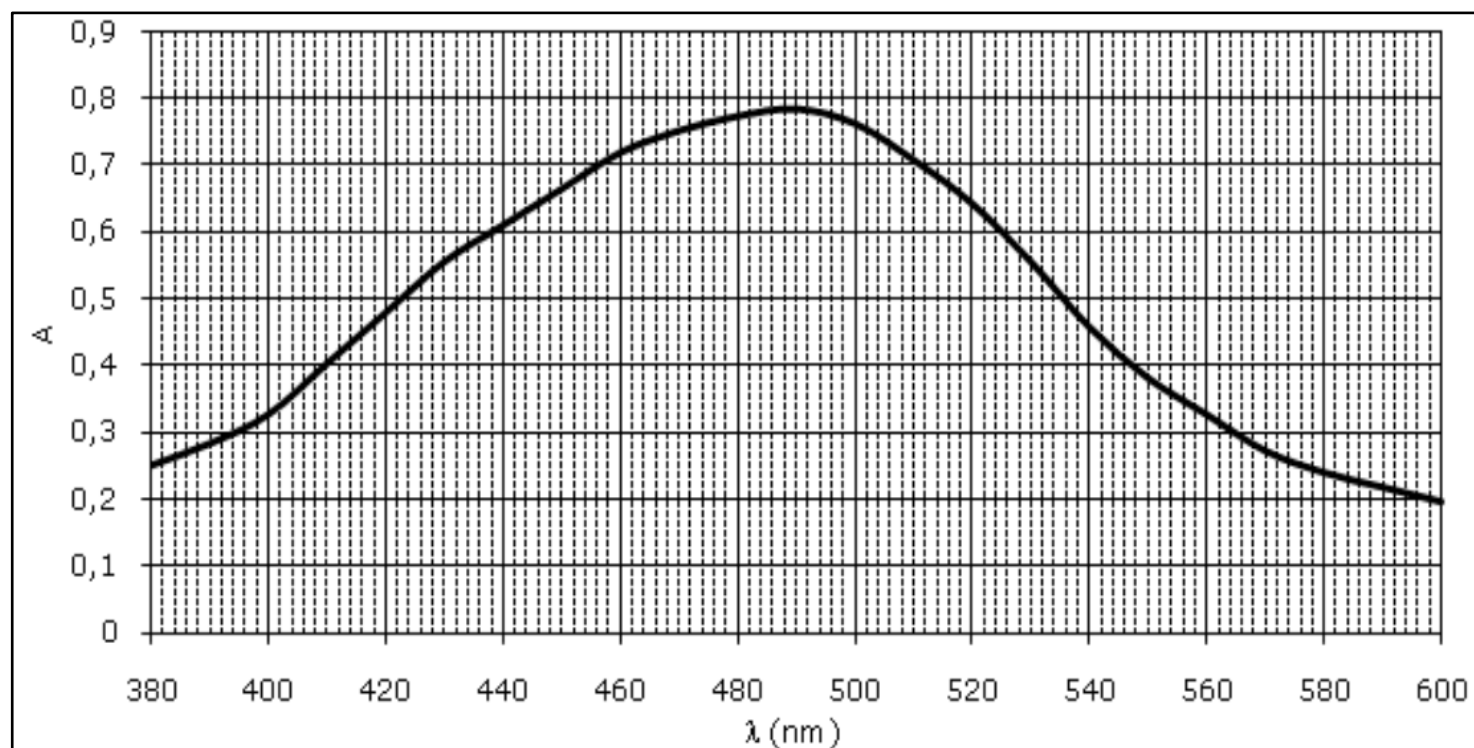
On prépare la gamme d'étalonnage suivante en introduisant dans les tubes numérotés 0 à 5 du nitrate ferrique en excès et du thiocyanate de potassium dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Les ions thiocyanate SCN^- forment un complexe coloré avec les ions ferriques : le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

Pour simplifier, on donne directement la concentration en quantité de matière C en complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ présent dans chaque tube.

Le tube n°0 ne contient que du nitrate ferrique et de l'acide nitrique, dans des concentrations identiques à celles des tubes 1 à 5.

Tube n°	0	1	2	3	4	5
$C = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (en mol.L^{-1})	0	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$

Après réalisation du « blanc » sur le spectrophotomètre, le spectre du tube n°5 est tracé. Il est représenté ci-dessous sur l'intervalle [380 nm ; 600 nm].

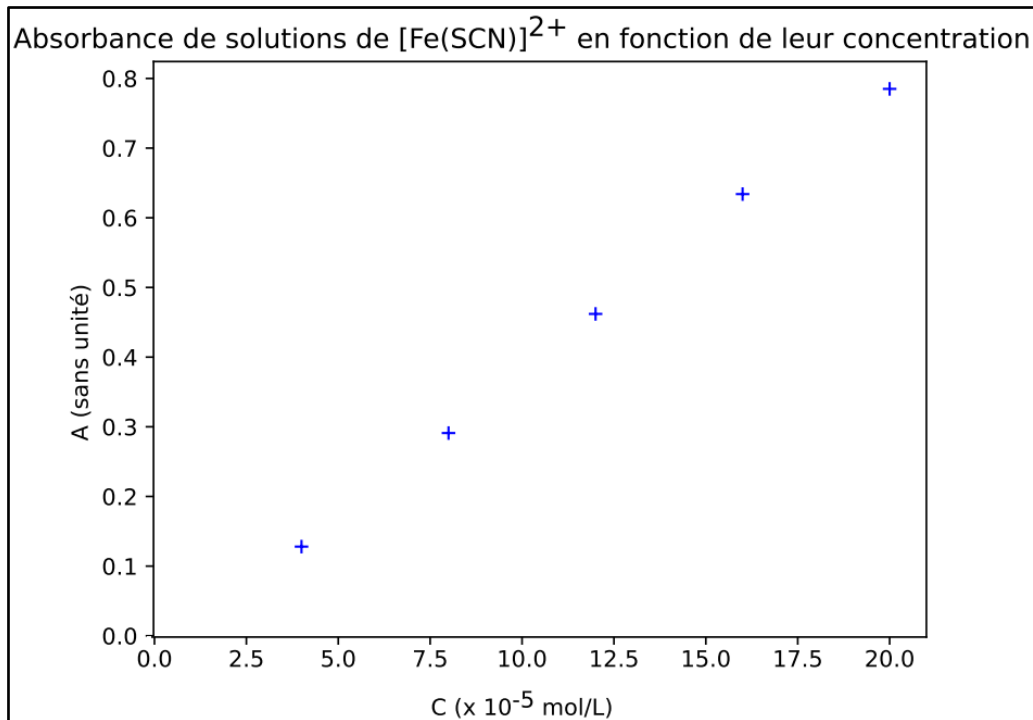


1. Indiquer la composition de la solution placée dans la cuve pour réaliser le « blanc ». Préciser l'intérêt de la réalisation d'un « blanc ».
2. Préciser comment choisir la longueur d'onde à laquelle on doit se placer pour réaliser les mesures d'absorbance par la suite. Déterminer alors cette valeur.

A cette longueur d'onde, les résultats des mesures d'absorbance (notée A) des différents échantillons sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tube n°	0	1	2	3	4	5
$C = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (en mol.L^{-1})	0	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
A	0	0,128	0,291	0,462	0,634	0,785

A l'aide d'un programme Python, on trace le graphique $A = f(C)$ reproduit ci-dessous :



3. Que conclure du graphique $A = f(C)$ obtenu ?

On calcule $k = \frac{A}{C}$.

4. A l'aide du mode statistique de votre calculatrice, déterminer la valeur du coefficient k accompagné de son incertitude-type.

Un prélèvement de salive est collecté et centrifugé. Après centrifugation, on mélange $V_A = 250 \mu\text{L}$ de la solution limpide surnageante avec la solution de nitrate ferrique de façon à préparer exactement un volume $V_B = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_B .

Dans ces conditions, tous les ions thiocyanate de la salive sont complexés, ce qui revient à dire que la quantité de matière d'ions thiocyanate présents dans le volume V_A est la même que la quantité de matière de complexe présent dans le volume V_B de solution S_B .

5. Préciser le matériel à utiliser pour réaliser la dilution décrite ci-dessus.

6. On mesure l'absorbance de la solution S_B dans les mêmes conditions que précédemment : on obtient $A_B = 0,654$. En déduire la concentration en quantité de matière C_B en complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ dans la solution S_B , puis la concentration en quantité de matière C_A en ions thiocyanate dans la salive.

7. La concentration habituelle en ion thiocyanate dans la salive varie entre $0,5$ et 2 mmol.L^{-1} pour un non fumeur ; chez les fumeurs, on peut rencontrer des concentrations voisines de 6 mmol.L^{-1} . Conclure sur la nature du prélèvement de salive.