



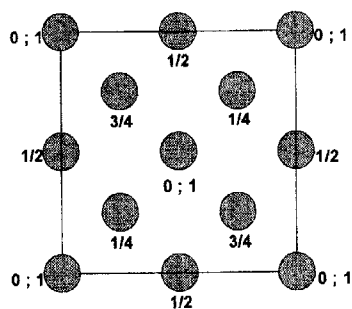
Concours Physique-Chimie
Correction de l'épreuve de CHIMIE INORGANIQUE

Partie I : Atomistique et liaisons chimiques : (2,5 pts).

I-1) Configuration électronique de l'atome de silicium : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.	0,25
I-2) silicium : 3 ^{ème} période et 14 ^{ème} colonne.	0,25
I-3) Masse molaire de Si : $M = 28 \times 0,922 + 29 \times 0,047 + 30 \times 0,031 = 28,11 \text{ g.mol}^{-1}$.	0,5
I-4) Schémas de Lewis de Si excité (tétravalent) et de F ($1s^2 2s^2 2p^5$ monovalent) : $ \bar{\text{Si}}\cdot \longrightarrow \cdot\overset{\star}{\text{Si}}\cdot$; $ \bar{\text{F}}\cdot$	
	0,25
	0,25
	0,25
I-5) Le type VSEPR de SiF_4 est AX_4 : il s'agit donc d'une molécule tétraédrique.	0,25
SiF_5^- est un ion de géométrie bipyramidale à base triangulaire car il est de type AX_5 .	0,25
SiF_6^{2-} est de type AX_6 , il s'agit donc d'un ion de structure octaédrique.	0,25

Partie II : Etude cristallographique de Si et de SiC : (7,0 pts).

II-1) La structure de Si est de type diamant, donc les atomes décrivent un réseau cubique à faces centrées et occupent également la moitié des sites tétraédriques du cfc. On a alors la projection suivante sur le plan (001) :



0,5

II-2) Les atomes de silicium sont en contact selon les diagonales du cube, d'où :

$$2 R_{\text{Si}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} ; \text{ soit : } a = \frac{8 R}{\sqrt{3}} = \frac{8 \times 1,20}{\sqrt{3}} = 5,54 \text{ \AA}$$

1

II-3) La compacité est la proportion de volume réellement occupé par la matière :

0,25

$$\zeta = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} \text{ avec : } Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \text{ atomes de silicium/maille ;}$$

$$V_{\text{atome}} = \frac{4\pi R^3}{3} \text{ et } V_{\text{maille}} = a^3 \Rightarrow \zeta = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34.$$

0,5

II-4) La masse volumique de Si :

0,25

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times a^3} = \frac{8 \times 28,1 \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} \times (5,54)^3 \times 10^{-30}} = 2,20 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 2,20 \text{ g.cm}^{-3}.$$

0,5

II-5) 4 atomes de Si occupent des sites tétraédriques, donc $R_t = R_{Si} = a \frac{\sqrt{3}}{8} = 1,20 \text{ \AA}$.
 Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et aux milieux des arêtes, donc pour une arête, on a : $a = 2 R_{Si} + 2 R_o$, soit : $R_o = \frac{a}{2} - 2 R_{Si} = \frac{a(4-\sqrt{3})}{8} = 1,57 \text{ \AA}$.

0,5

0,75

II-6) a) Le silicium et le carbone appartiennent à la même colonne. Or dans une colonne, l'électronégativité diminue du haut vers le bas. Le carbone est donc plus électronégatif que le silicium, la liaison Si - C est alors polarisée ; le carbone constitue le pôle négatif et le silicium le pôle positif.

0,5

0,25

II-6) b) Le carbone occupe des sites tétraédriques ; d'où une coordinence 4.

0,25

De même Si occupe des sites tétraédriques ; d'où une coordinence 4.

0,25

II-6) c) On a tangence selon les diagonales du cube, donc :

$$a \times \frac{\sqrt{3}}{4} = (R_{Si} + R_C) \Rightarrow a = (R_{Si} + R_C) \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 4,62 \text{ \AA}.$$

1

II-6) d) Masse volumique du carbure de silicium :

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times a^3} = \frac{4 \times (28,1 + 12) \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} \times (4,62)^3 \times 10^{-30}} = 2,70 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 2,70 \text{ g.cm}^{-3}.$$

0,5

Partie III : Diagramme d'Ellingham : (3,5 pts).

III-1) L'approximation d'Ellingham consiste à négliger les variations avec la température de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ d'une réaction en l'absence de changement d'état physique des réactifs et des produits.

0,5

L'intérêt de cette approximation est de linéariser la fonction $\Delta_r G^\circ = f(T)$.

0,25

III-2) Pour $T = 300 \text{ K}$, l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du silicium est : $\Delta_r G^\circ_1 = -910,9 + 0,182 \times 300 = -856,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

0,25

La loi d'action de masse : $\Delta_r G^\circ_1 = -RT \ln K^\circ_1 \Rightarrow K^\circ_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_1}{RT}\right) = 9,87 \times 10^{148}$

0,5

Or $K^\circ_1 = \frac{p^0}{p_{O_2 \text{ éq}}} \Rightarrow p_{O_2 \text{ éq}} = p^0 \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ_1}{RT}\right) \cong 10^{-149} \text{ bar}$.

0,25

III-3) Puisque la pression partielle du dioxygène dans l'air est égale à 0,2 bar ; donc très supérieure à la pression minimale d'oxydation ; dans la nature on trouvera le silicium toujours sous une forme oxydée.

0,25

0,25

III-4) La réduction de la silice par l'aluminium est possible spontanément lorsque l'enthalpie libre standard de la réaction est de signe négatif ; ou encore tant que la droite d'Ellingham du couple Al_2O_3/Al est en dessous de celle du couple SiO_2/Si .

Les expressions $\Delta_r G^\circ = f(T)$ montrent qu'il en est toujours ainsi, donc l'aluminium est susceptible de réduire la silice dans tout l'intervalle de température considéré. 0,75

III-5) Pour la réaction d'oxydoréduction : $4/3 \text{ Al} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$, on a :
 $\Delta_r H^\circ = -1115,5 + 910,9 = -204,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $T \leq 632 \text{ K}$
 $\Delta_r H^\circ = -1130,0 + 910,9 = -219,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $T \geq 632 \text{ K}$
 $\Delta_r H^\circ$ étant négatif, donc K° augmente lorsque T diminue et inversement. 0,25
 Une élévation de température défavorise donc la réduction de SiO_2 par Al . 0,25

Partie IV : Solubilité de SiO_2 amorphe : (4,5 pts).

IV-1) $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 0,25
 $\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ 0,25

IV-2) Pour chaque couple acide/base de constante d'acidité K_a : l'espèce acide est prédominante pour $\text{pH} < \text{p}K_a$ et l'espèce basique dans le domaine $\text{pH} > \text{p}K_a$. D'où :

Domaine de pH	$\text{pH} < 9,5$	$9,5 < \text{pH} < 12,6$	$\text{pH} > 12,6$
Espèce prédominante	H_4SiO_4	H_3SiO_4^-	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$

0,75

IV-3) $\text{pH} < 9,5$: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$ 0,25
 $9,5 < \text{pH} < 12,6$: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 0,25
 $\text{pH} > 12,6$: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$ 0,25

IV-4) La masse molaire de l'acide silicique est : $M = 4 + 28,1 + 64 = 96,1 \text{ g.mol}^{-1}$.
 La concentration de l'acide dans l'eau est donc : $C = \frac{15 \times 10^{-3}}{96,1} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. 0,25
 Monoacide faible : si on néglige les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau et si le coefficient de dissociation de l'acide est négligeable devant 1, on aura :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C = 4,75 + 1,90 = 6,65.$$
 0,25
 Cette valeur montre que la réaction d'autoprotolyse de l'eau ne peut pas être négligée, d'où :

$$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$t = 0$	C	0	$10^{-7} \approx 0$
$t_{\text{éq}}$	$C(1-\alpha) \approx C$	$C\alpha$	h

 avec : $K_a = \frac{h \times C\alpha}{C} = h\alpha$; soit : $\alpha = \frac{K_a}{h}$ et $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{h}$. L'électroneutralité s'écrit : $h = C \times \frac{K_a}{h} + \frac{K_e}{h}$; d'où : $h^2 = K_e + K_a \times C = 5,93 \times 10^{-14}$ et $h = 2,43 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ 0,5
 donc : $\text{pH} = 6,61$.

IV-5) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,43 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. 0,25
 $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,43 \times 10^{-7}} = 4,12 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. 0,25

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} = 10^{-2,89}$ donc : $\alpha \ll 1$.	0,25
$[\text{H}_4\text{SiO}_4] \approx C = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = C\alpha = 2,00 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,25
Pour la deuxième acidité : $\frac{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} = 10^{-5,99}$ donc $\alpha \ll 1$.	
soit : $[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,00 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,25
IV-6) Les valeurs des différentes concentrations confirment que l'hypothèse qui consiste à ne tenir compte que de la première acidité est bien justifiée et qu'il est nécessaire de tenir compte de la réaction d'autodissociation de l'eau.	0,25

Partie V : Diagramme potentiel-pH (2,5 pts)

V-1) On a les nombres d'oxydation du silicium :

Espèce	Si(s)	SiO(s)	SiO ₂ (s)	
Nombre d'oxydation	zéro	+ II	+ IV	0,25

V-2) Couple SiO₂(s)/SiO(s) : $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})/\text{SiO}(\text{s})) - 0,06 \text{ pH} = -0,97 - 0,06 \text{ pH.}$$

0,25

Couple SiO(s)/Si(s) : $\text{SiO}(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ(\text{SiO}(\text{s})/\text{Si}(\text{s})) - 0,06 \text{ pH} = -0,81 - 0,06 \text{ pH.}$$

0,25

Couple SiO₂(s)/Si(s) : $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})/\text{Si}(\text{s})) - 0,06 \text{ pH} = -0,89 - 0,06 \text{ pH.}$$

0,25

V-3) Les potentiels des deux premiers couples montrent que SiO(s) est à la fois l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort : donc cette espèce n'est pas stable.

0,25

On assiste à la réaction de dismutation suivante : $2 \text{SiO}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{s})$.

V-4) Couple H⁺/H₂(g) : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

0,25

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})}^\circ - 0,03 \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} - 0,06 \text{ pH} = -0,06 \text{ pH.}$$

0,25

Couple O₂(g)/H₂O : $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH.}$$

V-5) Les seules espèces stables dans l'eau sont Si(s) et SiO₂(s) ; soit le couple SiO₂(s)/Si(s) dont le potentiel est : $E = -0,89 - 0,06 \text{ pH}$. Pour pH = 3 ; on a :

Couple redox	H ⁺ /H ₂ (g)	O ₂ (g)/H ₂ O	SiO ₂ (s)/Si(s)
E (V)	-0,18	+ 1,05	-1,07

Ces valeurs montrent que le silicium peut être oxydé en SiO₂ par l'eau et par O₂ dissous dans la solution de pH égal à 3.

0,5

V-6) Puisque le silicium ne réagit pas avec une solution aqueuse aérée de pH = 3, donc il s'agit d'un blocage d'ordre cinétique.

0,25