



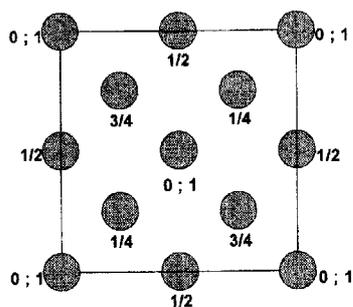
Concours Physique-Chimie  
Correction de l'épreuve de CHIMIE INORGANIQUE

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 <sup>ème</sup> période et 14 <sup>ème</sup> 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) :<br>$ \bar{\text{Si}}\cdot \longrightarrow \cdot\overset{\star}{\text{Si}}\cdot$ ; $ \bar{\text{F}}\cdot$  |  |   |   |                                |                 |  |   |   |                      |
| <table border="1"> <thead> <tr> <th>Espèce</th> <th>SiF<sub>4</sub></th> <th>SiF<sub>5</sub><sup>-</sup></th> <th>SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Schéma de Lewis</td> <td> <math display="block">\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{Si} - \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}</math> </td> <td> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{Si} - \text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{-}</math> </td> <td> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} \quad \text{Si} \quad \text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array} \right]^{2-}</math> </td> </tr> </tbody> </table> | Espèce   | SiF <sub>4</sub>  | SiF <sub>5</sub> <sup>-</sup>   | SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> | Schéma de Lewis | $\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{Si} - \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$ | $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{Si} - \text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{-}$ | $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} \quad \text{Si} \quad \text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array} \right]^{2-}$ | 0,25<br>0,25<br>0,25 |
| Espèce  | SiF <sub>4</sub>   | SiF <sub>5</sub> <sup>-</sup>   | SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>  |                                |                 |  |   |   |                      |
| Schéma de Lewis   | $\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{Si} - \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$ | $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{Si} - \text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{-}$ | $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} \quad \text{Si} \quad \text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array} \right]^{2-}$ |                                |                 |  |   |   |                      |
| I-5) Le type VSEPR de SiF <sub>4</sub> est AX <sub>4</sub> : il s'agit donc d'une molécule tétraédrique.  | 0,25   |   |   |                                |                 |  |   |   |                      |
| SiF <sub>5</sub> <sup>-</sup> est un ion de géométrie bipyramidale à base triangulaire car il est de type AX <sub>5</sub> .   | 0,25   |   |   |                                |                 |  |   |   |                      |
| SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> est de type AX <sub>6</sub> , 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 :  $4/3 Al + SiO_2 \rightleftharpoons 2/3 Al_2O_3 + Si$ , on a :

$$\Delta_r H^\circ = -1115,5 + 910,9 = -204,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour } T \leq 632 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^\circ = -1130,0 + 910,9 = -219,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour } T \geq 632 \text{ K}$$

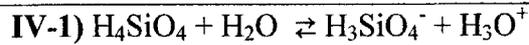
$\Delta_r H^\circ$  étant négatif, donc  $K^\circ$  augmente lorsque T diminue et inversement.

0,25

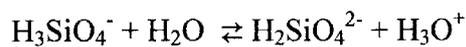
Une élévation de température défavorise donc la réduction de  $SiO_2$  par  $Al$ .

0,25

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



0,25

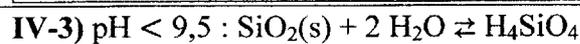


0,25

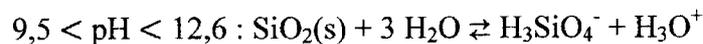
**IV-2)** Pour chaque couple acide/base de constante d'acidité  $K_a$  : l'espèce acide est prédominante pour  $pH < pK_a$  et l'espèce basique dans le domaine  $pH > pK_a$ . D'où :

| Domaine de pH       | $pH < 9,5$ | $9,5 < pH < 12,6$ | $pH > 12,6$     |
|---------------------|------------|-------------------|-----------------|
| Espèce prédominante | $H_4SiO_4$ | $H_3SiO_4^-$      | $H_2SiO_4^{2-}$ |

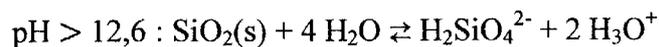
0,75



0,25



0,25



0,25

**IV-4)** La masse molaire de l'acide silicique est :  $M = 4 + 28,1 + 64 = 96,1 \text{ g.mol}^{-1}$ .

0,25

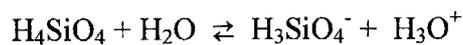
La concentration de l'acide dans l'eau est donc :  $C = \frac{15 \times 10^{-3}}{96,1} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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 :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log_{10} C = 4,75 + 1,90 = 6,65.$$

0,25

Cette valeur montre que la réaction d'autoprotolyse de l'eau ne peut pas être négligée, d'où :



$$t = 0 \quad C \quad 0 \quad 10^{-7} \approx 0$$

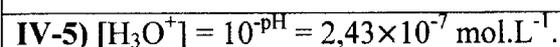
$$t_{\text{éq}} \quad C(1-\alpha) \approx C \quad C\alpha \quad h$$

avec :  $K_a = \frac{h \times C\alpha}{C} = h\alpha$  ; soit :  $\alpha = \frac{K_a}{h}$  et  $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{h}$ . 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 :  $pH = 6,61$ .



0,25

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,43 \times 10^{-7}} = 4,12 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

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 $\alpha \ll 1$ .   | 0,25 |
| soit : $[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,00 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$ .  | 0,25 |
| <b>IV-6)</b> 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 <sub>2</sub> (s) | 0,25 |
| Nombre d'oxydation | zéro  | + II   | + IV                 |      |

**V-2)** Couple SiO<sub>2</sub>(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 SiO<sub>2</sub>(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. On assiste à la réaction de dismutation suivante :  $2 \text{SiO}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{s})$ .

0,25

**V-4)** Couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>(g) :  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

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

0,25

0,25

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

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

**V-5)** Les seules espèces stables dans l'eau sont Si(s) et SiO<sub>2</sub>(s) ; soit le couple SiO<sub>2</sub>(s)/Si(s) dont le potentiel est :  $E = -0,89 - 0,06 \text{ pH}$ . Pour pH = 3 ; on a :

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

Ces valeurs montrent que le silicium peut être oxydé en SiO<sub>2</sub> par l'eau et par O<sub>2</sub> 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