Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2001, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : quelques propriétés structurales
- Partie 2 : préparation du silicium métallurgique
- Partie 3 : propriétés oxydoréductrices

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2001/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale
Enseignement Secondaire et Technique

Ministère de l'Enseignement
Supérieur, de la Formation des Cadres
et de la Recherche Scientifique

Concours National Commun d'Admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs

Session 2001

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée 2 heures

Concours **MP**

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références *des questions abordées.*

Le Silicium

Avec un pourcentage d'environ 27 % en masse, le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre à l'état naturel. Il y est présent essentiellement sous forme de silicates, d'alumino-silicates et de silice.

Ce problème propose l'étude de quelques aspects de la chimie du silicium. Cependant aucune connaissance préalable des propriétés de cet élément n'est indispensable pour répondre aux questions du problème.

Données numériques

– Données générales

- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314$ J.K^{-1}.mol^{-1}.
- Nombre d'AVOGADRO : $N_A \approx 6,02 \times 10^{23}$ mol^{-1}.
- $\dfrac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06$ V à 298 K, F désignant la constante de FARADAY et ln le logarithme népérien.

– Règles de SLATER

- Énergie (en eV) des orbitales de SLATER : $E = -13,6 \left(\dfrac{Z^*}{n^*}\right)^2$.
- $n^* = n$ pour $n < 4$; n étant le nombre quantique principal.
- $Z^* = Z - \sigma$, σ étant le facteur d'écran, somme des contributions suivantes pour un électron du groupe (ns, np) :
  - $0,35$ pour un *autre* électron du même groupe (ns, np),
  - $0,85$ pour un électron de la couche $n-1$,
  - 1 pour un électron des couches plus profondes.

– Températures standard de fusion

Corps	Si	SiO_2
T_f°(K)	1683	1883

– Masses molaires atomiques

Élément	C	O
M(g.mol^{-1})	12,0	16,0

– pK_a (HF/F$^-$) $\approx 3,2$ en solution aqueuse à 298 K.

– Potentiels standard d'oxydoréduction (solution aqueuse à 298 K)

Couple Oxydant / Réducteur	$SiO_{2\,(s)}/SiO_{(s)}$	$SiO_{(s)}/Si_{(s)}$	$[SiF_6]^{2-}/Si_{(s)}$
E° (V)	$-0,97$	$-0,81$	$-1,20$

– Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés parfaits.

1ère partie

Quelques propriétés structurales

1.1. Le silicium Si a pour numéro atomique $Z = 14$.

1.1.1. Quelle est sa configuration électronique dans l'état fondamental ?

1.1.2. En déduire sa position (ligne et colonne) dans la table périodique des éléments. À quel bloc d'éléments appartient-il ? Donner un autre élément de la même colonne que le silicium.

1.2. À l'état naturel, le silicium possède trois isotopes stables d'abondances respectives

Isotope	$^{28}_{14}$Si	$^{29}_{14}$Si	$^{30}_{14}$Si
Abondance	92,2 %	4,7 %	3,1 %

Déterminer la masse molaire atomique M_{Si} de l'élément Si.

1.3.

1.3.1. Définir l'énergie de première ionisation E_i du silicium.

1.3.2. Calculer E_i en utilisant le modèle de SLATER.

1.3.3. Commenter le résultat obtenu sachant que la valeur expérimentalement admise pour l'énergie de première ionisation du silicium est $8,15\ \mathrm{eV}$.

1.4. Le silicium cristallise dans une structure de type *carbone diamant*. Cette structure peut être décrite comme suit :

- un réseau cubique (arête a) à faces centrées (CFC) d'atomes de silicium ;
- les quatre sites tétraédriques situés aux points de coordonnées $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, $(\frac{a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$, $(\frac{3a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{3a}{4})$ et $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4})$ par rapport à un sommet du cube pris comme origine, sont également occupés par des atomes de silicium.

La distance entre deux atomes de silicium plus proches voisins est $d = 0,234\ \mathrm{nm}$.

1.4.1. Dessiner une maille cubique d'arête a en y plaçant les différents atomes de silicium.

1.4.2. En effectuant un dénombrement précis des différents atomes de la maille d'arête a, montrer que celle-ci contient 8 atomes de silicium.

1.4.3. Quel est le nombre de sites tétraédriques restant inoccupés dans une telle maille ?

1.4.4. Quelle est la coordinence du silicium dans une telle structure ?

1.4.5. Définir puis donner la valeur numérique du rayon covalent r_c du silicium.

1.4.6. Calculer la compacité C d'une telle structure et comparer la valeur obtenue à celle de la compacité d'un réseau compact dont on rappelera la valeur numérique. Commenter.

1.4.7. Exprimer littéralement puis calculer numériquement la masse volumique ρ du silicium cristallin.

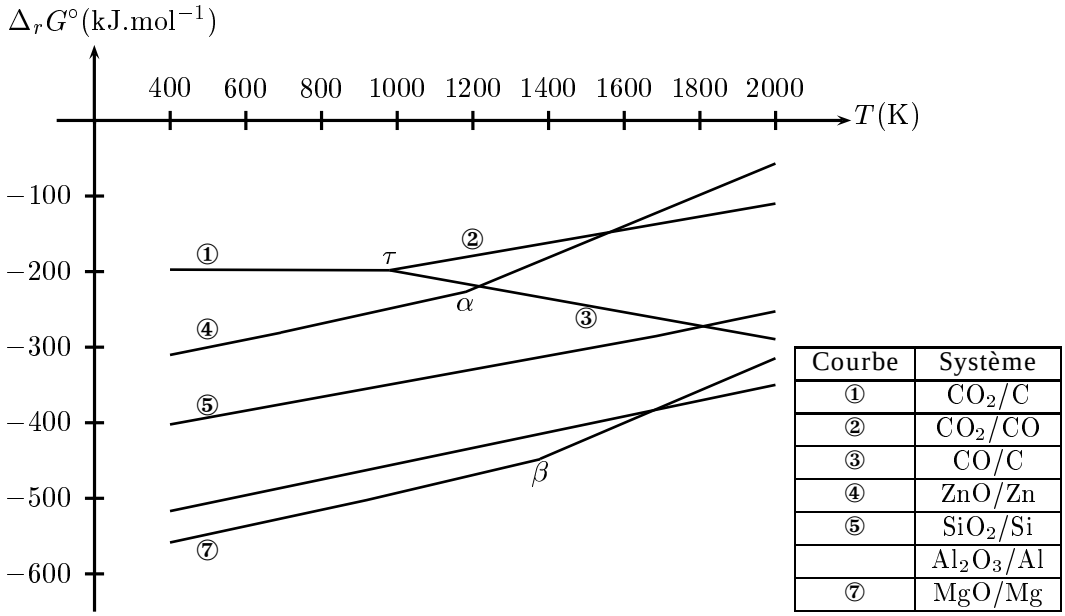
2ème partie

Préparation du silicium métallurgique

Le silicium peut être obtenu par réduction de la silice SiO_2 par voie sèche à l'aide d'un réducteur approprié. Le choix d'un tel réducteur peut être facilité par l'utilisation du diagramme d'ELLINGHAM.
Il s'agit de tracer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de *formation* d'un oxyde, rapportée à une demie ($\frac{1}{2}$) mole de dioxygène, en fonction de la température thermodynamique T.
La figure 1 donne le diagramme d'ELLINGHAM de quelques couples redox. On donne également les équations des droites ③ et ⑤ :

$\Delta_r G^\circ_{③} = -110,5 - 0,0895\,T$ en $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$, T en K ;

$\Delta_r G^\circ_{⑤} = -461,7 + 0,1047\,T$ en $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$, T en K.



Courbe	Système
①	CO_2/C
②	CO_2/CO
③	CO/C
④	ZnO/Zn
⑤	SiO_2/Si
	Al_2O_3/Al
⑦	MgO/Mg

Figure 1: Diagramme d'ELLINGHAM pour quelques systèmes redox tracé pour $\frac{1}{2}$ mole de dioxygène.

2.1. Analyse qualitative du diagramme

2.1.1. En quoi consiste l'approximation qui permet d'obtenir une variation linéaire de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température ? Comment s'appelle-t-elle ?

2.1.2. Dans un certain domaine du diagramme, les segments de droites relatives à différents couples sont parallèles entre eux. Quelle en est la cause ?

2.1.3. Comment peut-on interpréter les changements de pente constatés aux points α et β ? Que peut-on en déduire ?

2.2.

2.2.1. Quels sont parmi les réducteurs proposés figure 1, ceux permettant de réduire SiO_2 en Si à *toute température* du domaine de tracé du diagramme. Justifier la réponse.

2.2.2. Écrire les réactions chimiques redox correspondantes.

2.3. On se propose d'étudier la possibilité de réduction de SiO_2 en Si *liquide* par le carbone graphite C (coke).

2.3.1. On considère un système contenant $SiO_{2\,(s)}$, $Si_{(\ell)}$, $CO_{(g)}$ et $C_{(s)}$.

2.3.1.1. Écrire la réaction (R) de réduction de SiO_2 par le carbone C.

2.3.1.2. Déterminer la variance v du système et commenter la valeur trouvée.

2.3.1.3. Définir et calculer la température d'inversion T_i pour la réaction (R).

2.3.1.4. Que se passe-t-il lorsque, sous pression fixée $p = 1$ bar, la température du système est supérieure à la température d'inversion T_i ? Justifier la réponse à l'aide d'un calcul de l'affinité chimique du système.

2.3.1.5. Répondre à la même question lorsque la température du système est inférieure à T_i.

2.3.2. Dans l'industrie, on peut réaliser la réduction de la silice SiO_2 à l'aide du carbone.

2.3.2.1. Dans quel domaine de température doit-on placer le système pour pouvoir obtenir du silicium Si liquide à partir de la silice SiO_2 solide ?

2.3.2.2. Quel intérêt peut-il y avoir à obtenir ainsi du silicium liquide ?

2.3.3. Dans un réacteur de volume $V = 10$ L préalablement vidé et maintenu à une température $T = 1850$ K, on introduit 120 g de SiO_2 en poudre et 30 g de carbone solide. Déterminer les masses ainsi que la pression de la phase gazeuse à l'état final. On prendra $M_{Si} = 28,1$ g.mol^{-1}.

3ème partie

Propriétés oxydoréductrices

3.1. On se propose de tracer le diagramme potentiel-pH du silicium en solution aqueuse à 298 K en se limitant aux espèces suivantes : $SiO_{2\,(s)}$, $SiO_{(s)}$ et $Si_{(s)}$.

3.1.1. Déterminer le nombre d'oxydation du silicium dans chacune de ces espèces chimiques.

3.1.2. Écrire l'équation de la demi-réaction redox correspondant au couple SiO_2/SiO et en déduire l'équation de la droite frontière correspondante.

3.1.3. Faire de même pour le couple SiO/Si.

3.1.4. Tracer un diagramme potentiel-pH préliminaire et montrer que le monoxyde de silicium SiO est instable.

3.1.5. Écrire la réaction de dismutation de SiO et déterminer son enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ à 298 K.

3.1.6. Déterminer le potentiel standard du couple SiO_2/Si et tracer le diagramme potentiel-pH définitif du silicium.

3.2. On constate expérimentalement que le silicium n'est pas attaqué par le dioxygène, l'eau ou les acides usuels. Par contre, le silicium est attaqué en profondeur par des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique HF, il se forme alors de l'hexafluorure de silicium $[SiF_6]^{2-}$ et du dihydrogène H_2.

3.2.1. Tracer, sur le même graphique, le diagramme potentiel-pH de l'eau et conclure quant à la stabilité du silicium en solution aqueuse.

3.2.2. Comment peut-on expliquer l'immunité de Si en solution aqueuse ?

3.2.3. Écrire la réaction d'oxydation du silicium en $[\mathrm{SiF_6}]^{2-}$ par l'acide fluorhydrique et calculer sa constante d'équilibre.

FIN DE L'ÉPREUVE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/mp