Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2017, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- A) Structure électronique, cristallographie
- B) Diagramme potentiel-pH
- C) Batterie air-silicium
- D) Électrodéposition de silicium en sels fondus
- E) Oxydation du silicium

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/mp/2017/chimie

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

A2017 – CHIMIE MP

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT Atlantique (ex Télécom Bretagne),
ENSAE PARISTECH.

Concours Centrale-Supelec (Cycle International),
Concours Mines-Télécom, Concours Commun TPE/EIVP.

CONCOURS 2017

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE - MP

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages de texte.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

Autour du silicium

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

Le silicium (Si) est l'élément situé à la 3ème ligne et 14ème colonne de la classification périodique à 18 colonnes.

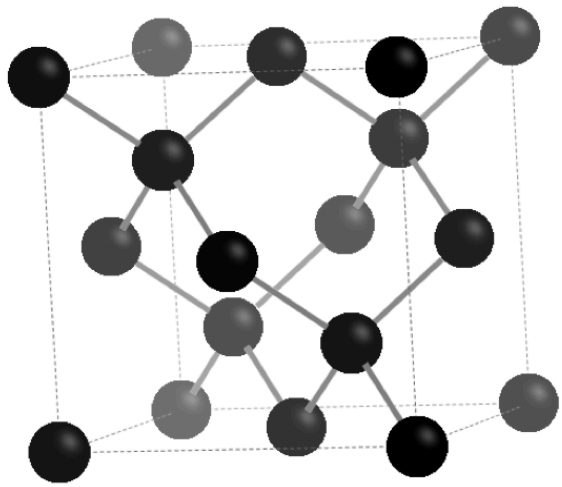
A) Structure électronique-cristallographie

1- Etablir la configuration électronique de l'atome de silicium dans son état fondamental en rappelant les règles appliquées. Quel est le nombre d'électrons de valence du silicium ?

Certaines molécules à base de silicium peuvent être hypervalentes, c'est-à-dire que leur valence est supérieure à celle attendue. C'est le cas par exemple de $[SiF_5]^-$ *et* $[SiF_6]^{2-}$.

2- Donner la représentation de Lewis de ces 2 molécules.

Le silicium cristallise selon la structure diamant rappelée ci-après. Les atomes sont disposés en structure cubique à faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux. Dans la représentation les nuances de gris traduisent un effet de relief, les atomes les plus en avant étant les plus foncés.



3- Rappeler la définition de la coordinence et la donner dans cette structure. Donner le nombre d'atomes dans la maille représentée.

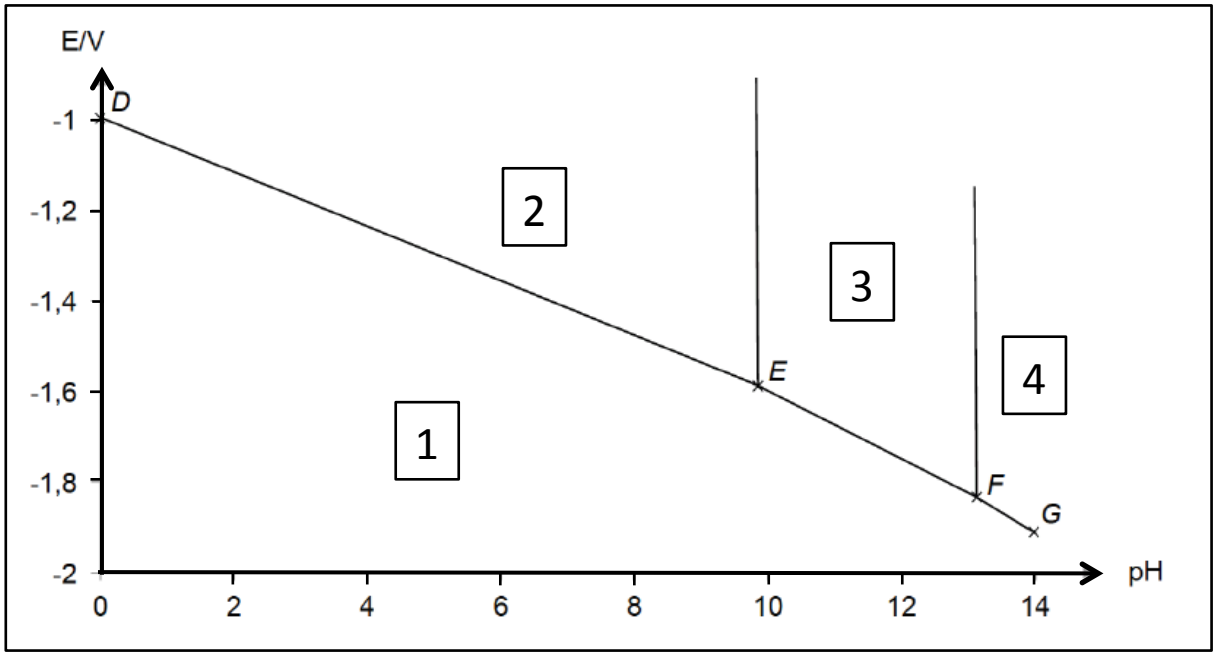
4- Calculer la valeur du paramètre de maille en expliquant la méthode.

5- Calculer la masse volumique du silicium.

B) Diagramme potentiel-pH.

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du système silicium-eau à 298 K. Les espèces présentes sont Si(s), H_4SiO_4, $H_3SiO_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$. Les coordonnées (pH; E/V) des points remarquables sont les suivantes:

D(0,0 ; -0,996 V) ; E(9,8 ; -1,584 V) ; F(13,1 ; -1,832 V) et G(14,0 ; -1,913 V)



6- En justifiant la réponse, affecter à chaque domaine numéroté de 1 à 4 du diagramme l'espèce correspondante.

La droite (DE) a pour équation $E = a + b.pH + c.\log(C_2)$, C_2 correspondant à la concentration de l'espèce 2.

7- Déterminer les valeurs de a, b et c.

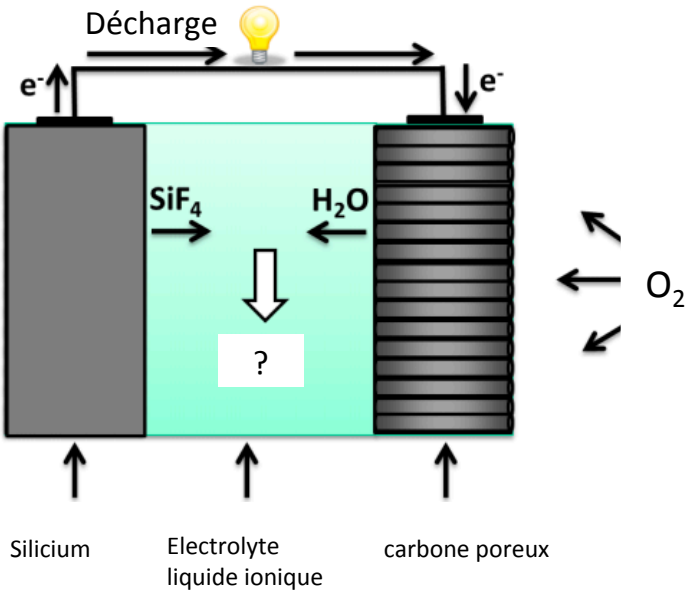
8- Quelle est la concentration de tracé utilisée pour établir ce diagramme ?

9- En justifiant la réponse, déterminer les pK des constantes d'acidité (qu'on notera pK_{a1} et pK_{a2}) des couples acido-basiques du système étudié.

10- Calculer les pentes des droites (EF) et (FG).

C) Batterie air-silicium.

La batterie air-silicium fonctionne selon le schéma suivant:

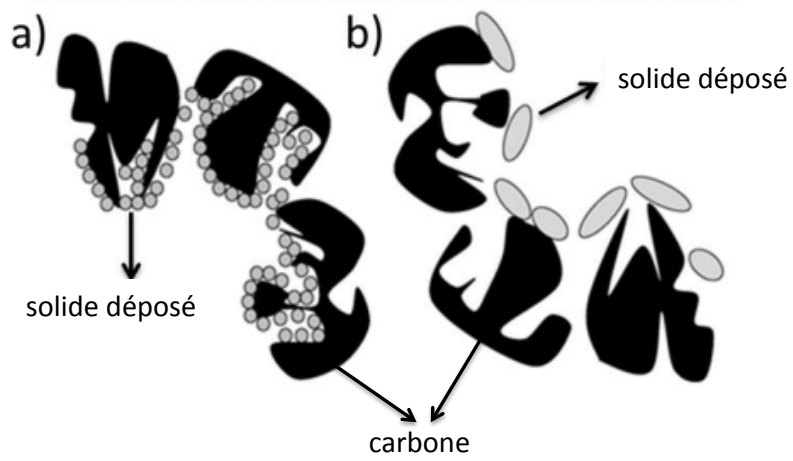


L'électrolyte, un liquide ionique, est constitué d'un cation non précisé et de 2 anions: $(HF)_2F^-$ et $(HF)_3F^-$, qui seront les seuls anions à considérer dans l'écriture de réactions.

11- Ecrire les demi-équations à chaque électrode en prenant bien garde au fait que le milieu n'est pas aqueux.

12- Ecrire l'équation de précipitation du solide formé dans l'électrolyte. En déduire l'équation globale de la pile.

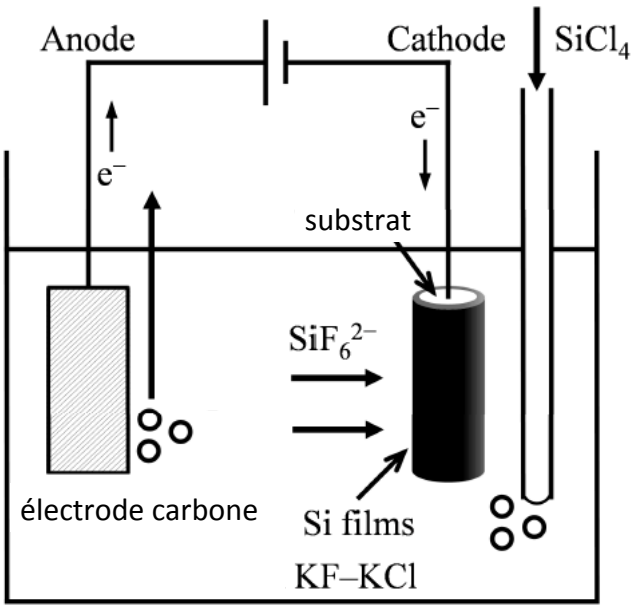
La durée de vie de la pile est limitée par le fait que ce solide se dépose sur la surface de l'électrode de carbone poreux. Le schéma suivant représente ce dépôt dans des conditions de a) faible courant de décharge et b) de fort courant de décharge.



13- Commenter les différences observées, à votre avis quel est le cas le plus favorable pour la durée de vie de la pile ? Justifier.

D) Electrodéposition de silicium en sels fondus

L'électrodéposition est une méthode envisageable pour produire du silicium polycristallin pour les cellules solaires. Elle peut se faire en sels fondus KF-KCl à haute température (923K) selon le schéma suivant:



On alimente le système en dissolvant $SiCl_4$ pour former SiF_6^{2-} qui se réduit à la cathode.

14- Quel est le gaz dégagé à l'anode ? Justifier.

On effectue une électrodéposition avec une densité de courant cathodique j_c de 100 mA/cm^2.

15- Exprimer la vitesse de croissance de l'épaisseur de silicium déposé en fonction de la densité de courant et de la masse volumique du silicium, en supposant le substrat plan et la couche de silicium non poreuse. Faire l'application numérique en considérant que le silicium est de structure diamant.

E) Oxydation du silicium

L'oxydation en surface du silicium est une étape importante dans la réalisation de circuits intégrés au silicium en jouant notamment un rôle d'isolation électrique et de passivation. Le silicium peut être oxydé en présence de dioxygène selon la réaction:

$Si(s) + O_2(g) = SiO_2(s)$

16- Evaluer et commenter l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre à 298K (qu'on notera K°). Comment varie-t-elle avec la température ?

La loi cinétique de la croissance de l'épaisseur x de la couche de silice sur une surface de silicium exposée à une atmosphère contenant du dioxygène s'écrit:
$x^2 + Ax = Bt$

17- Montrer qu'on peut considérer qu'il existe deux régimes de croissance selon l'épaisseur de la couche et les interpréter qualitativement.

Le carbure de silicium SiC peut être obtenu par carboréduction de la silice. Par analogie avec les phénomènes de corrosion en milieu humide, on peut observer deux types d'oxydation de ce matériau: une oxydation passive et une oxydation active. Les équilibres en jeu sont les suivants:

(1) $SiC(s)+O_2(g) = SiO(g) + CO(g)$
(2) $SiC(s)+3/2\ O_2(g)= SiO_2(s) +CO(g)$

18- Quelle réaction correspond à l'oxydation passive ? Justifier.

19- Indiquer les deux paramètres principaux qui vont avoir un rôle déterminant sur le régime d'oxydation observé.

20- Décrire le mode d'oxydation passif du carbure de silicium à l'aide d'un schéma faisant apparaître les interfaces et les flux de gaz.

<u>Données</u> :

Constante d'Avogadro : $N_A= 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
Constante de Faraday : F= 96500 $C.mol^{-1}$
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

Rayon atomique du silicium: r_{Si} =118 pm

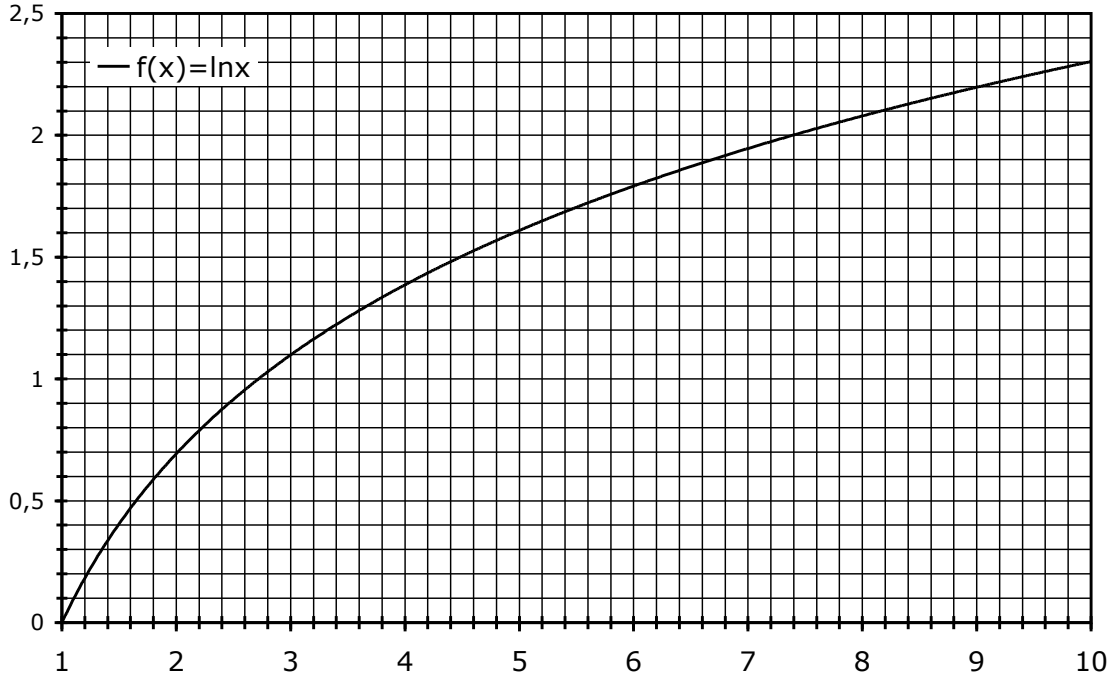
M(Si)= 28g/mol

$E°(H_4SiO_4(aq)/Si(s))$ = -0,951 V à pH=0

Enthalpies standard de formation et entropies standard (à 298 K):

	$\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$)	S_m° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
Si(s)	0	19
$O_2(g)$	0	205
$SiO_2(s)$	-904	47

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE

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

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions acide-base
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Courbes courant-potentiel
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques

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/mines/mp