Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2017, filière PSI

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- A) Structure électronique, cristallographie
- B) Diagramme binaire Si-Au
- C) Diagramme potentiel-pH
- D) 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/psi/2017/chimie

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

A2017 – CHIMIE PSI

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 - PSI

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.

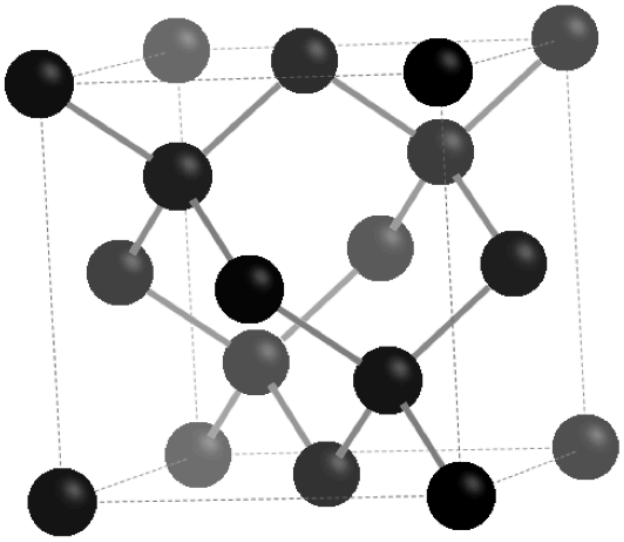
A) Structure électronique-cristallographie

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.

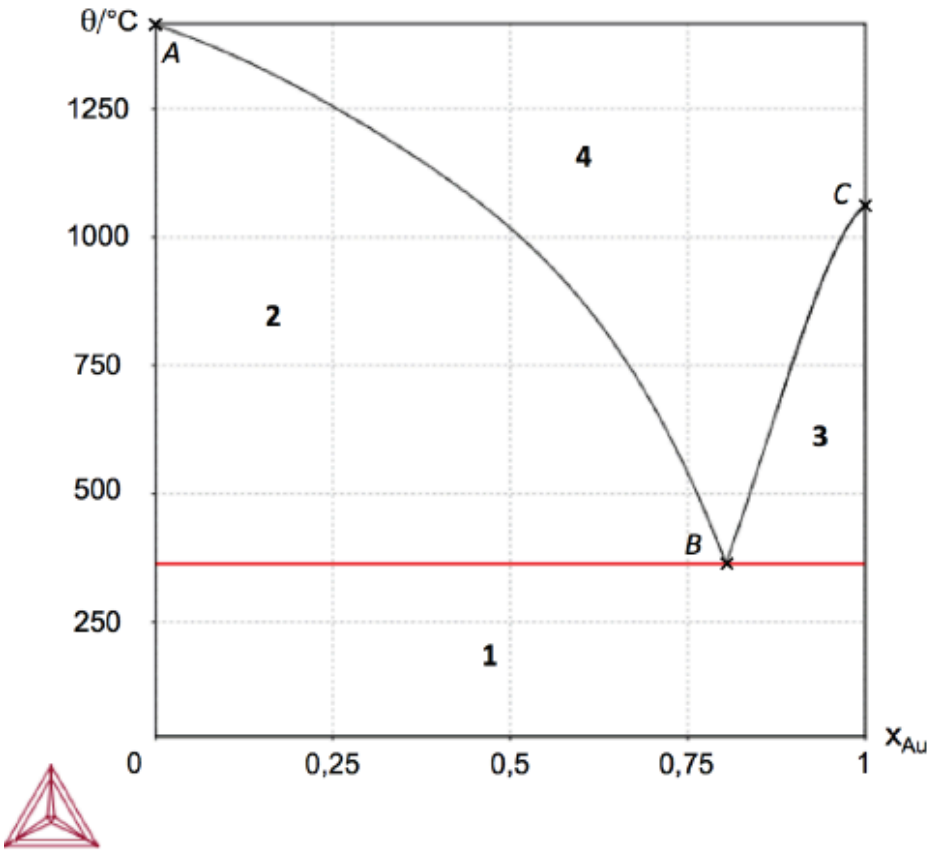
4- Calculer la valeur du paramètre de maille en expliquant la méthode.

5- Calculer et commenter la compacité de la structure.

B) Diagramme binaire Si-Au.

Le diagramme de phases liquides/solides isobare du système binaire Si-Au est donné ci-après. Les points remarquables ont les coordonnées (x_{Au}, θ/°C) suivantes:

A(0;1416,2 °C) ; B(0,8; 363,5°C) et C(1; 1064,2°C)



6- Affecter à chaque zone numérotée de 1 à 4 du diagramme la ou les espèce(s) physico-chimique(s) correspondante(s).

7- En détaillant le raisonnement, calculer la variance dans chaque zone et au point B.

On considère à présent un mélange de composition x_{Au}=0,25 à 1300°C.

8- Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique correspondant au refroidissement de ce mélange, en justifiant les changements de pente.

9- Donner la composition du système à 1000°C (nature et proportion des phases présentes).

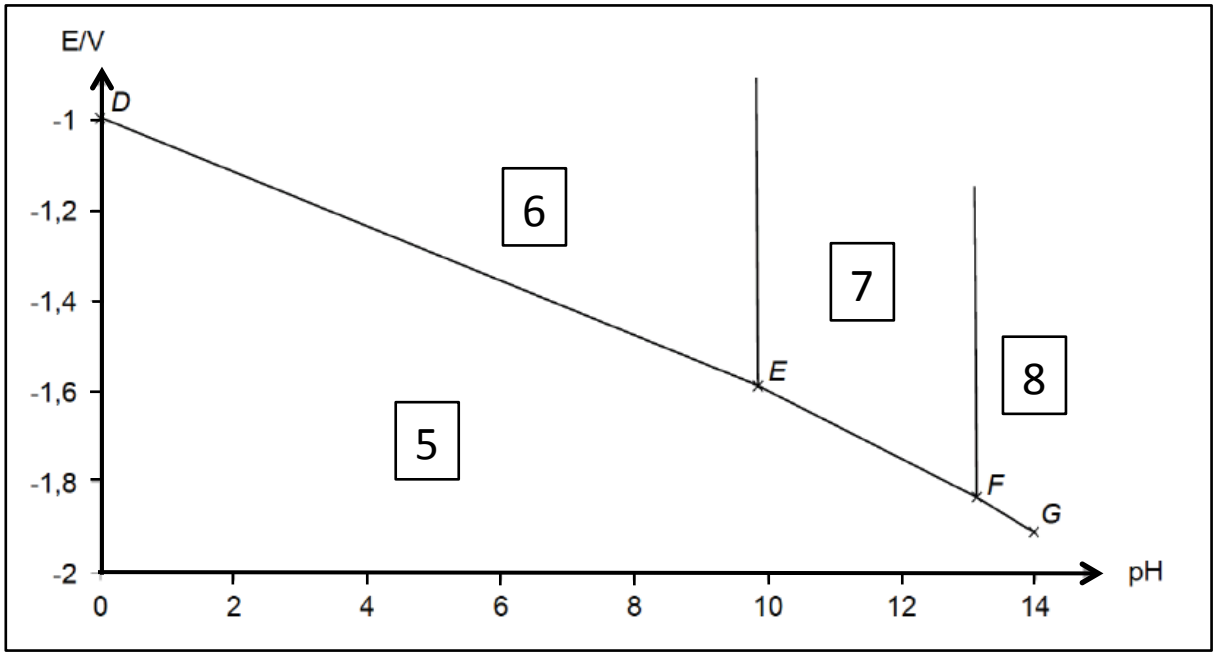
A partir de la température ambiante, on chauffe un mélange de composition x_{Au}=0,5. On observe alors à un moment un palier de température.

10- A quelle température intervient ce palier ? Donner la composition du système à la fin de ce palier (nature et proportion des phases présentes).

C) 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)



11- En justifiant la réponse, affecter à chaque domaine numéroté de 5 à 8 du diagramme l'espèce correspondante.

La droite (DE) a pour équation $E = a + b.pH + c.\log(C_6)$, C_6 correspondant à la concentration de l'espèce 6.

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

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

14- 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.

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

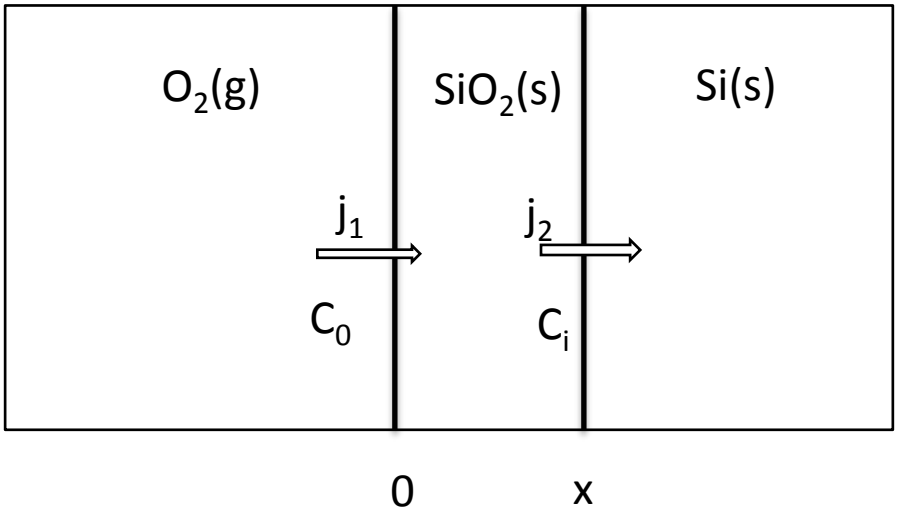
D) Oxydation du silicium

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 ?

On s'intéresse à présent à l'évolution cinétique de la couche de croissance de l'oxyde en surface du silicium. Le modèle est le suivant:



On appelle C_0 la concentration (en nombre de molécules par unité de volume) en O_2 à la surface de l'oxyde et D son coefficient de diffusion dans la couche d'oxyde. On appelle C_i la concentration en dioxygène à l'interface Si/SiO_2.

17- En faisant une hypothèse simple, exprimer la densité de courant de molécules de dioxygène j_1 entrant dans la couche d'oxyde en fonction de C_0, C_i et de l'épaisseur x de la couche de SiO_2.

La vitesse de réaction à l'interface Si/SiO_2 est proportionnelle à la concentration de dioxygène à l'interface. La densité de courant de molécules de dioxygène à l'interface peut donc s'écrire $j_2 = kC_i$.

18- En supposant l'état stationnaire, exprimer j_2 en fonction de D, C_0, k et x.

On appelle N le nombre d'unités (molécules) SiO_2 par unité de volume de SiO_2.

19- Quel nombre de molécules de dioxygène introduit-on par unité de volume de SiO_2 ? Exprimer alors la densité de courant j_2 de molécules de dioxygène à l'interface Si/SiO_2 en fonction de N et de la vitesse de déplacement de l'interface dx/dt.

20- En déduire l'équation différentielle reliant l'épaisseur x et le temps t. Donner la forme générale de sa solution sous la forme t = f(x) et comparer les comportements selon l'épaisseur de la couche d'oxyde.

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

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

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

23- 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 : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

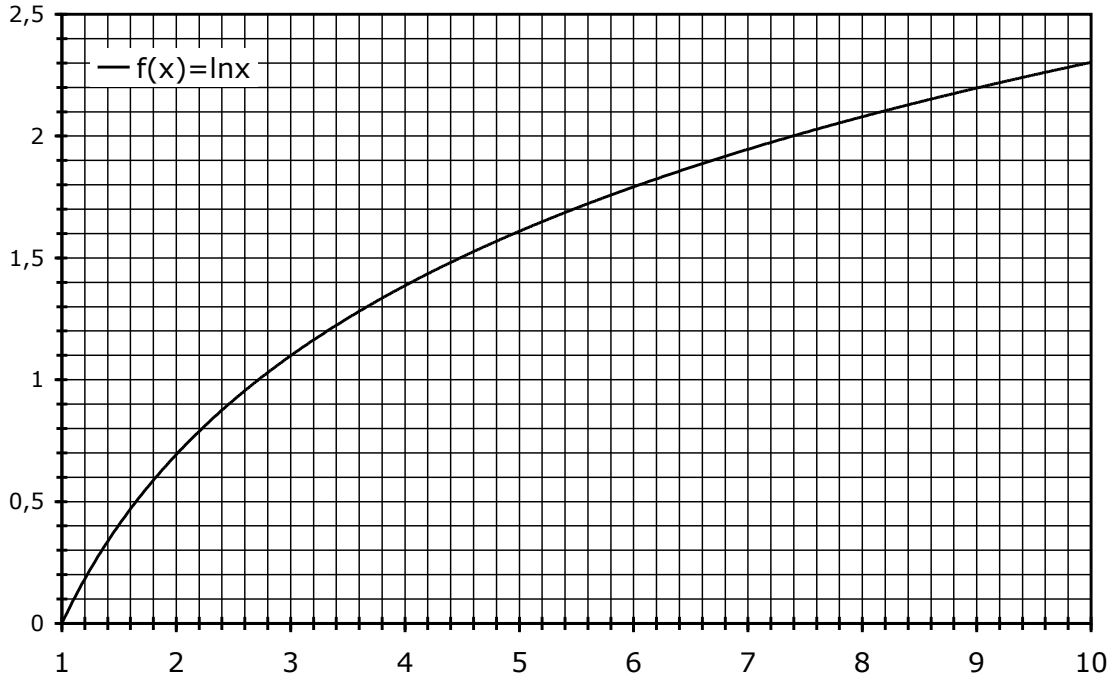
Rayon atomique du silicium: $r_{Si} = 118$ pm

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

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

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

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



FIN DE L'ENONCE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique

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/psi