

# Correction de l'épreuve de chimie MP Concours MINES PONTS session 2017

EL FILALI SAID  
CPGE BENI MELLAL  
MAROC  
= elifalisaïd@yahoo.fr =

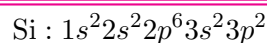
## AUTOUR DU SILICIUM

### A/ Structure électronique-cristallographie

**1** - La configuration électronique de l'atome de silicium dans son état fondamental :

- ▶ Puisque le silicium appartient à la :
  - 3ème ligne donc :  $n = 3$ .
  - 14ème colonne donc les électrons de valence sont :  $3s^2 3p^2$ .

Il en résulte que :



- Les électrons de valence sont :  $3s^2 3p^2$  donc leur nombre vaut 4.
- ▶ Les règles appliquées :

☞/ Règle (principe) d'exclusion de Pauli :

«Dans un atome, deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques»

☞/ Règle de Klechkovsky :

« Les sous-couches se remplissent par énergie croissante :

Les niveaux d'énergie  $E_{(n,\ell)}$  augmentent avec  $(n+\ell)$ .

$E_{(n,\ell)}$  qui ont même valeur de  $(n+\ell)$ , augmente avec  $n$ »

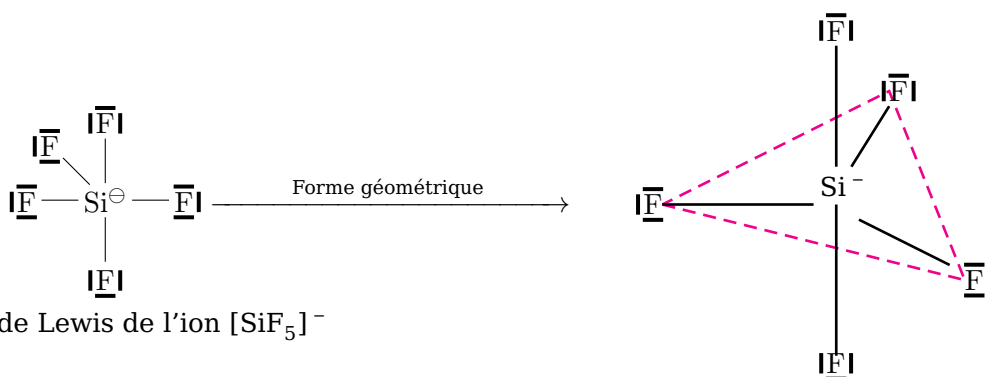
☞/ Règle de Hund :

«Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin  $M_s$  est maximal.»

**2** - La représentation de Lewis :

Le Si est hypervalent puisque il présente l'orbitale  $d$  vide :

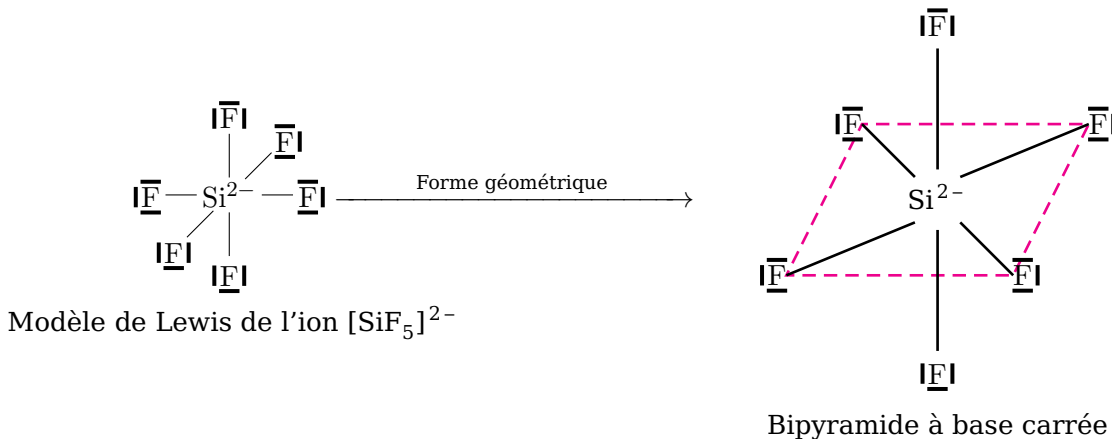
- ▶ Pour l'ion  $[\text{SiF}_5]^-$



Modèle de Lewis de l'ion  $[\text{SiF}_5]^-$

Bipyramide à base triangulaire

► Pour l'ion  $[\text{SiF}_5]^{2-}$



**3** - La définition de la coordinence : C'est le nombre d'atome les plus proche.  
 Dans cette structure : 4.

► Le nombre d'atome dans la maille :

$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommet}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} + \underbrace{4}_{\text{interne}} \xrightarrow{\text{A.N}} N = 8$$

**4** - La valeur du paramètre de maille :  
 Puisque on a contact suivant la grande diagonale alors :

$$2r = a \frac{\sqrt{3}}{4} \implies a = \frac{8}{\sqrt{3}} r \xrightarrow{\text{A.N}} a = 545 \text{ pm}$$

**5** - La masse volumique du silicium :

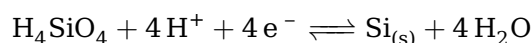
$$\rho = \frac{m}{V} \implies \rho = \frac{8M(\text{Si})}{N_A a^3} \xrightarrow{\text{A.N}} \rho = 2306 \text{ kg m}^{-3}$$

## B / Diagramme potentiel-pH.

**6** - Les domaines :  
 Puisque  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  est un diacide et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  est un amphotère ainsi le nombre d'oxydation de Si dans cet acide vaut IV alors

X	Si	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
n.o	0	IV	IV	IV
Domaine	1	2	3	4

**7** - Détermination des valeurs :  
 On a :



Le potentiel de Nerst donne :

$$E = E^o + \frac{0,06}{4} \log(C_e [H^+]^4) \implies E = E^o + \frac{0,04}{6} \log C_e - 0,06 \text{pH}$$

Par conséquent :

$$\begin{array}{l} a = E^o \xrightarrow{\text{A.N}} a = -0,51 \text{ V} \\ b = -0,06 \\ c = 0,015 \end{array}$$

**8** - La concentration de tracé :

Au point D on a :  $\text{pH}(D) = 0$  ce qui donne

$$E_D = E^o + 0,015 \log C_2 \implies C_2 = 10^{\frac{E_D - E^o}{0,015}} \xrightarrow{\text{A.N}} C_2 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

**9** - Les constantes d'acidité :

► Pour le couple  $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-][H^+]_1}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} \text{ sur la frontière on a égalité des concentrations donc}$$

$$K_{a1} = [H^+]_1 \implies \text{p}K_{a1} = \text{pH}_1 = \text{pH}_E \xrightarrow{\text{A.N}} \text{p}K_{a1} = 9,8$$

► Pour le couple  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}][H^+]_2}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]} \text{ sur la frontière on a égalité des concentrations donc}$$

$$K_{a2} = [H^+]_2 \implies \text{p}K_{a2} = \text{pH}_2 = \text{pH}_F \xrightarrow{\text{A.N}} \text{p}K_{a2} = 13,1$$

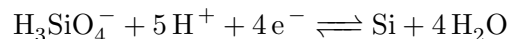
**10** - Calcul des pentes des droites :

On rappelle que la pente vaut

$$-\frac{0,06}{n}p$$

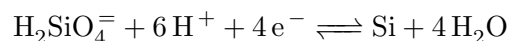
$n$  le nombre d'électron échangé et  $p$  le nombre de proton  $H^+$  mise en jeu.

► La droite EF :



$$\text{pente}(\text{EF}) = -\frac{0,06 \times 5}{4} \xrightarrow{\text{A.N}} \text{pente}(\text{EF}) = -0,075$$

► La droite FG :



$$\text{pente}(\text{FG}) = -\frac{0,06 \times 6}{4} \xrightarrow{\text{A.N}} \text{pente}(\text{FG}) = -0,09$$

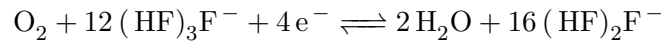
### C/ Batterie air-silicium.

11 - Les demi-équations à chaque électrode :

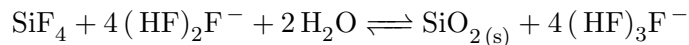
► Anode ( On a une oxydation) :



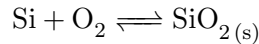
► Cathode ( On a une réduction) :



12 - L'équation de précipitation du solide :



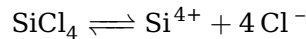
► L'équation globale de la pile :



13 - Commentaire : D'après l'équation globale la durée de la pile est limitée par le barreau du silicium.

### D/ Electrodeposition de silicium en sels fondus

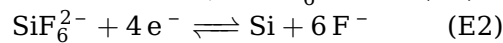
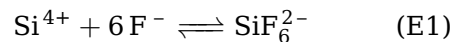
14 - Le gaz dégagé à l'anode : chlore  $\text{Cl}_2$  en effet :



A l'anode on a une oxydation donc :  $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

15 - La vitesse de croissance de l'épaisseur de silicium

A la cathode on a une réduction :



D'après les deux équations on a :  $dn_e = 4dn(\text{Si})$

Or

$$dn(\text{Si}) = \frac{dm}{M} \implies dn(\text{Si}) = \frac{\rho S dx}{M}$$

Ainsi :

$$dn_e = \frac{dN}{N_A}$$

Et comme :

$$dq = edN = JSdt \implies dN = \frac{JSdt}{e}$$

Il en résulte que :

$$\rho S dx = \frac{MJSdt}{4eN_A} \implies \frac{dx}{dt} = \frac{JM}{4\rho\mathcal{F}} \xrightarrow{\text{A.N}} \frac{dx}{dt} = 3,14 \mu\text{m s}^{-1}$$

## E / Oxydation du silicium

**16** - L'ordre de grandeur de la constante d'équilibre :

On rappelle que :

$$K^o = e^{-\frac{\Delta_r G^o}{RT}}$$

Avec :

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

Or :

$$\Delta_r H^o = \Delta_f H^o(\text{SiO}_2(\text{s})) \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r H^o = -904 \text{ kJ mol}^{-1}$$

De même :

$$\Delta_r S^o = S^o(\text{SiO}_2(\text{s})) - S^o(\text{Si}(\text{s})) - S^o(\text{O}_2(\text{s})) \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r S^o = -175 \text{ J/K/mol}$$

Et par conséquent :

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r G^o = -851,85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Il en résulte que

$$K^o = e^{-\frac{\Delta_r G^o}{RT}} \xrightarrow{\text{A.N}} \ln K^o = 334 \gg 1 (\rightarrow \infty)$$

- ▶ La réaction est totale dans le sens direct.
- ▶ On rappelle que :

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} < 0$$

Donc  $K^o$  est une fonction décroissante de la température.

**17** - Les deux régimes de croissance :

On peut remarquer que les deux constantes  $A$  et  $B$  sont positives puisque  $x$  et  $t$  sont aussi positives.

Sachant que  $x^2 + Ax = Bt^2 \implies x(x + A) = Bt$

- ▶ Pour  $x \ll A \implies x^2 + Ax \simeq Ax$  et par conséquent

$$x \ll A \implies x = \frac{B}{A}t$$

l'épaisseur est proportionnel au temps

- ▶ Pour  $x \gg A \implies x^2 + Ax \simeq x^2$  et par conséquent

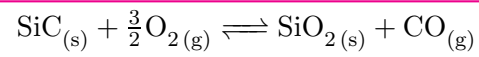
$$x \gg A \implies x = \sqrt{B} \sqrt{t}$$

l'épaisseur est proportionnel à la racine carrée du temps

**Interprétation :**

- Pour  $x \ll A$ , le contact entre l'oxygène et le silicium est facile ce qui favorise la formation de la silice.
- Pour  $x \gg A$ , le contact entre l'oxygène et le silicium n'est pas facile ce qui ralentit la réaction.

**18** - La réaction correspond à l'oxydation passive est (2)



Puisque le  $\text{SiO}_{2(s)}$  formé est solide donc il joue le rôle d'un isolant : Le phénomène de passivation.

**19** - Les deux paramètres principaux :

- ▶ La température.
- ▶ La pression de l'oxygène.

**20** - Description du mode d'oxydation passif du carbure de silicium

