

PROBLÈME ASSISTÉ (2)

FILIÈRE PSI

Durée de l'épreuve : 3 heures

CHIMIE

L'utilisation des calculatrices est autorisée.

* * *

Une attention particulière sera donnée à la justification des réponses.

Le sujet se compose de 4 pages et comporte 2 problèmes indépendants. Diverses données numériques qui pourront être utiles sont rassemblées en fin d'énoncé.

1 Autour du silicium**1.1 Cristallographie du silicium**

Le silicium (Si) est situé dans la troisième ligne, et quatorzième colonne du tableau périodique à 18 colonnes.

1. Établir la configuration électronique de l'atome de silicium dans son état fondamental, en rappelant les règles appliquées. Quelle est le nombre d'électrons de valence de l'atome de silicium dans son état fondamental?

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

2. Donner la représentation de LEWIS de ces deux molécules.

Le silicium cristallise selon la structure diamant rappelée ci-après. Les atomes sont disposés en structure cubique faces centrées avec occupation d'un site octaédrique sur deux. Sur la FIGURE 1¹ les nuances de gris traduisent un effet de relief, les atomes en avant étant les plus foncés.

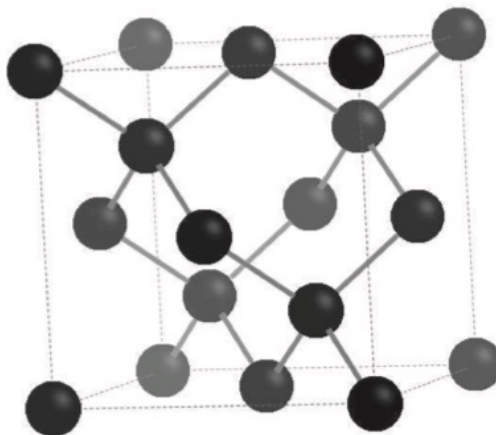


FIGURE 1: Structure cristallographique étudiée

3. Rappeler la définition de coordinence, et en donner la valeur dans cette structure. Donner le nombre d'atomes dans la maille représentée.
4. Calculer la valeur du paramètre de maille, en donnant la méthode.
5. Calculer et commenter la compacité de la structure.

1. Figure originale issue du sujet Mines PSI - 2017.

1.2 Diagramme de phases de céramiques contenant du silicium

Une céramique est définie comme un matériau non-métallique. Les diagrammes de phase étudiés dans cette partie sont isobares.

L'anorthite est un silicate de formule : $[2 \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3]$ et la silice a pour formule SiO_2 . Le diagramme binaire solide - liquide correspondant est donné FIGURE 2. La silice présente ici deux variétés allotropiques (i.e. deux variétés avec des arrangements cristallins différents) : la trydimite si la température est inférieure à 1470°C et la cristobalite si la température est supérieure à 1470°C .

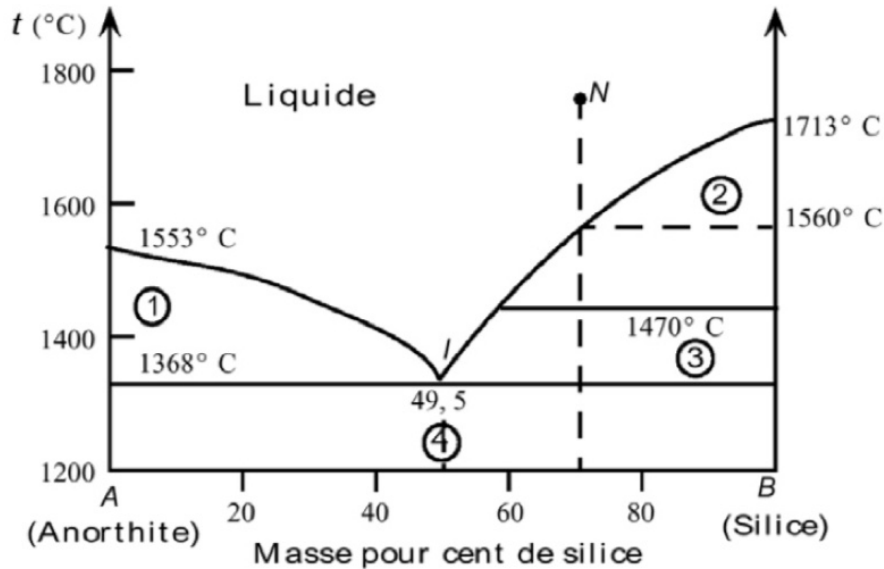


FIGURE 2: Diagramme binaire anorthite - silice (en fraction massique de silice)

6. Préciser la nature des phases en présence dans les domaines 1 à 4.
7. Que représente le point I à 1368°C et 49,5 % de silice ?

On étudie, dans les questions 3 à 10, le refroidissement d'un mélange liquide à 70 % de silice en masse.

8. À quelle température le mélange liquide considéré commence-t-il à se solidifier ? Quelle est la nature des premiers cristaux solides ?
9. On continue de refroidir jusqu'à 1368°C . Comment évolue (qualitativement) la composition du liquide ? Donner, pendant ce temps, la (les) nature(s) du (des) solide(s) en équilibre avec le liquide, en fonction de la température.
10. Lorsque la température arrive à 1368°C , calculer le rapport des masses solide et liquide qui co-existent.
11. Pourquoi, pendant un certain temps, même si on continue à soustraire de l'énergie au système, la température ne varie-t-elle alors plus ?
12. Justifier que, après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser si on continue de soustraire de l'énergie au système.
13. Quelle est la composition du système globale (solide) à 1280°C ?
14. Comment interpréter la présence du segment horizontal à 1470°C sur la FIGURE 2 ?
15. Donner, en justifiant, l'allure de la courbe d'analyse thermique lors du refroidissement du liquide considéré précédemment depuis la température du point N jusqu'à 1200°C . Indiquer la nature des phases pour chaque partie de la courbe, assimilée à des segments de droite.

Les mélanges fondus de silicate monocalcique $[\text{CaO}, \text{SiO}_2]$ et d'aluminate monocalcique $[\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3]$ peuvent, par refroidissement, former des cristaux purs de silicate et d'aluminate, mais aussi des cristaux

d'un composé appelé *gehlénite*. L'analyse du diagramme solide - liquide isobare permet d'interpréter certains résultats (FIGURE 3). On précise que le silicate monocalcique apparaît sous deux formes allotropiques : la pseudo-wollastonite en dessous de 1125 °C et la wollastonite au-dessus de 1125 °C.

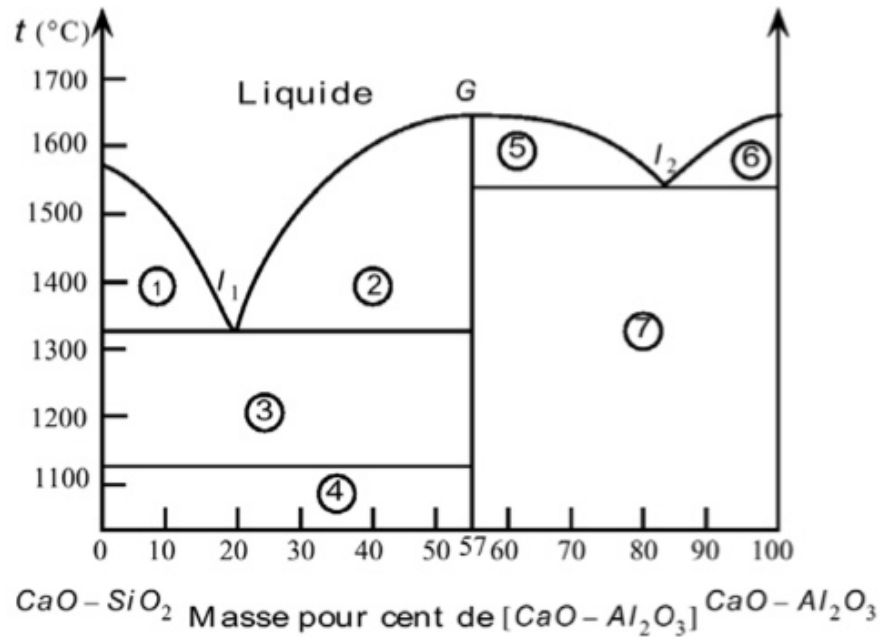


FIGURE 3: Diagramme binaire du système $[\text{CaO}, \text{SiO}_2] / [\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3]$ (en fraction massique du premier)

16. Donner la formule chimique de la *gehlénite* sous la forme $[(\text{CaO})_x, (\text{SiO}_2)_y, (\text{Al}_2\text{O}_3)_z]$ où (x, y, z) est un triplet de nombre entiers les plus petits possibles.
17. Précisez la nature des phases en présence dans les domaines 1 à 7.

2 Titration des ions mercure (II) par l'EDTA

On considère le couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{l})$, de potentiel standard $E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$. Sur la FIGURE 4 est représentée la courbe densité de courant - potentiel $j = f(E)$ enregistrée pour ce couple à l'aide d'une électrode indicatrice de mercure plongeant dans une solution aqueuse d'ions Hg^{2+} de concentration $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

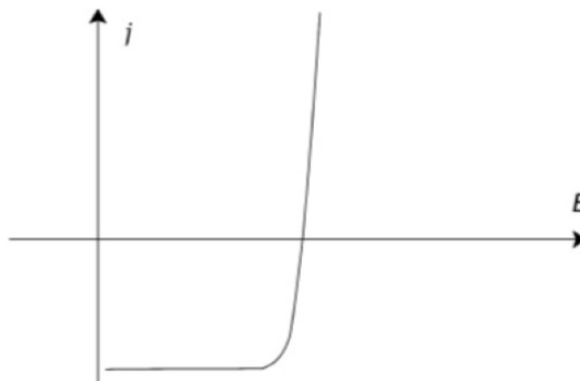


FIGURE 4: Courbe courant - potentiel du couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{l})$ sur électrode de mercure

1. Interpréter l'allure de la courbe. Expliquer en particulier l'absence de palier sur la partie droite de la courbe.
2. Justifier, à l'aide de la courbe, du caractère rapide ou lent du couple étudié.

Dans la solution d'ions mercure (II), on ajoute progressivement de l'EDTA notée symboliquement Y^{4-} de formule semi-développée $(H_2CN(CH_2COO^-)_2)_2$. L'EDTA forme avec les ions mercure (II) un complexe HgY^{2-} dont la constante de formation β vérifie : $\log \beta = 22$.

3. Préciser l'influence de la complexation du mercure (II) sur les propriétés du couple $Hg^{2+} (aq) / Hg (l)$.
4. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $HgY^{2-} (aq) / Hg (l)$.
5. Expliquer pourquoi en la présence du complexe, l'électrode de mercure devient indicatrice de la concentration en Y^{4-} .
6. On note x le taux d'avancement du titrage de la solution d'ions mercure (II) par l'EDTA. Indiquer dans un tableau la composition qualitative du système pour $x = 0$; $x = 0,5$; $x = 1$ et $x = 1,5$.
7. Interpréter l'allure des courbes de la FIGURE 5. On identifiera à chaque fois les différentes réactions électrochimiques mises en jeu. Expliquer la présence des différentes vagues d'oxydation et de réduction.
8. Indiquer s'il est possible de suivre l'avancement du titrage par potentiométrie à courant nul (méthode habituelle), en précisant le matériel nécessaire. Donner, le cas échéant, l'allure de la courbe de titrage. Justifier bien précisément votre réponse.

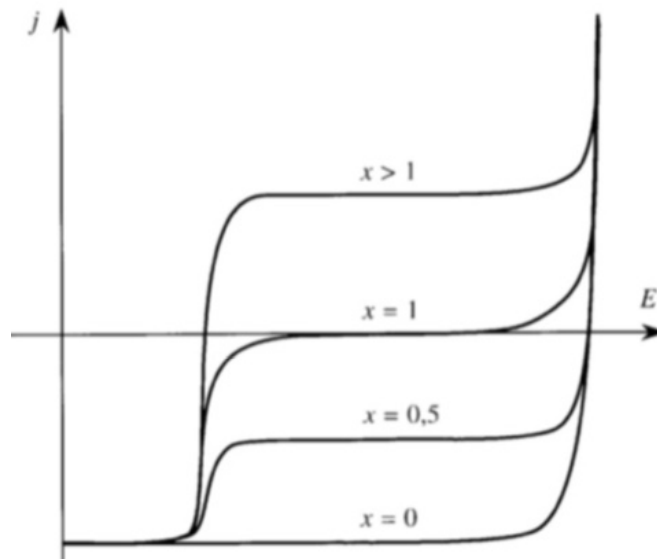


FIGURE 5: Courbes courant - potentiel d'une solution d'ions mercure (II) au cours du titrage par l'EDTA

DONNÉES NUMÉRIQUES :

— masses molaires ($/(g/mol)$) :

Élément	O	Ca	Si	Al
$\mathcal{M} / (g/mol)$	16	40	28	27

— rayon atomique du silicium : $r = 118 \text{ pm}$.

*
* *