

PROBLÈME ASSISTÉ

FILIÈRE MP/PSI

Durée de l'épreuve : 3 heures

CHIMIE

* * *

PROPOSITION DE CORRIGÉ

1 Autour du silicium

1.1 Cristallographie du silicium

- Le silicium se trouve dans la même colonne que le carbone. Sa configuration de valence est donc la même que celle du carbone (pour le carbone, $Z = 6$, donc la configuration électronique est $1s^2 2s^2 3p^2$). Par conséquent, pour le silicium, on a donc, en utilisant la règle de KLECHKOWSKI (mais aussi la règle de HUND et le principe d'exclusion de PAULI) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Il possède ainsi 4 électrons de valence.
- La représentation de LEWIS de chaque ion ¹ est présentée FIGURE 1.

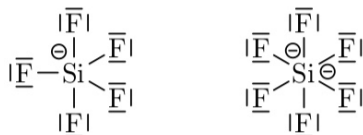


FIGURE 1: Représentation de LEWIS des deux ions

- La coordinence désigne le nombre de plus proches voisins. Ici, tous les nœuds de la structure sont les sites tétraédriques : la coordinence est donc égale à 4. La population p de la maille vérifie :

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8$$

- La plus courte distance entre deux atomes de silicium correspond au contact entre un atome au sommet de la maille et un atome dans un site tétraédrique. En notant a le paramètre de maille, il vient ² :

$$2r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

APPLICATION NUMÉRIQUE : $a \approx 540 \text{ pm}^3$.

- La compacité est le taux d'occupation d'une maille. On la calcule dans une maille :

$$C = \frac{p \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

En utilisant le résultat de la question précédente, on a :

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx \frac{1}{3}$$

REMARQUE : Cette valeur de compacité est très faible. En effet, on peut la comparer à celle d'un système cubique faces centrées, dont la compacité vaut environ 0,74.

1. Dans les deux cas, l'atome de silicium est entouré de plus de quatre atomes, il est donc hypervalent.
 2. La grande diagonale d'un cube de côté a est égale à $a\sqrt{3}$.
 3. Dans l'épreuve (Mines - PSI 2017), l'utilisation des calculatrices n'était pas autorisée. Il faut cependant donner une valeur approchée, et ne pas garder le résultat sous forme de fraction.

1.2 Diagramme de phases de céramiques contenant du silicium

- Les attributions sont les suivantes :
 - domaine (1) : liquide homogène et anorthite solide;
 - domaine (2) : liquide homogène et cristobalite solide (une des variétés allotropiques de la silice);
 - domaine (3) : liquide homogène et trymdite solide (l'autre forme allotropique de la silice);
 - domaine (4) : ensemble hétérogène de des deux solides, anorthite et trymdite (non miscibles ⁴).
- Le point I sur la figure est le point eutectique. À pression fixée, le mélange liquide correspondant se solidifie à température fixée ⁵, comme le montrerait un calcul de nombre de degré de liberté.
- Le mélange étudié commence à se solidifier pour une température $\theta = 1560 \text{ }^\circ\text{C}$. Les premiers cristaux qui apparaissent sont de la cristobalite.
- Tant que l'on a pas atteint la température eutectique, le seul solide présent est la silice (sous forme de cristobalite si la température est supérieure à $1470 \text{ }^\circ\text{C}$, sous forme trymdite sinon). Pour une température donnée, la composition du liquide est donnée par l'abscisse du point correspondant du *liquidus* (analyse horizontale). La composition du liquide suit donc la courbe réciproque du *liquidus*. Qualitativement, quand la température diminue, le liquide s'appauvrit en silice.
- Lorsque la température arrive à $1368 \text{ }^\circ\text{C}$, la composition du liquide est la composition eutectique, et il n'y a toujours qu'un seul solide. Le théorème des moments chimiques s'applique et l'on a, en notant M le point représentatif du système - de coordonnées $w_0 = 0,70$ et $\theta = 1368 \text{ }^\circ\text{C}$ - et S celui du solide (de coordonnées (1,0; 1368)) :

$$p = \frac{m^S}{m^L} = \frac{IM}{MS} = \frac{2}{3} \approx 0,67$$

- Le retrait d'énergie au système entraîne l'apparition du second solide, l'anorthite, et le système devient triphasé. Le calcul du nombre de degrés de liberté montre alors qu'il vaut zéro à pression fixée (variance égale à 1). Cela indique que le changement d'état se fait à température fixée, et que lors de ce changement d'état, la composition du liquide reste constante.
- Si l'on continue à soustraire de l'énergie thermique, une fois la cristallisation totalement achevée, la température peut varier de nouveau (en diminuant, bien entendu) car le nombre de degrés de liberté reprend la valeur un (il n'y a que deux paramètres intensifs de description pour décrire l'ensemble des deux solides, la température et la pression, et la pression est fixée sans qu'il n'y ait de relation contraignant la valeur de la température).
- À la température de $1280 \text{ }^\circ\text{C}$, le système est totalement solide. On y retrouve donc les espèces initialement présentes dans le liquide dans les mêmes proportions, soit 70 % – en masse – de tridymite (la forme allotropique stable de la silice à cette température) et 30 % d'anorthite.
- Le segment horizontal correspond à la température de transition de phase entre cristobalite et tridymite. Quelle que soit la composition du liquide en équilibre avec de la silice ($w_0 > w_l$), lorsque les trois phases : liquide, cristobalite et tridymite sont en équilibre, le nombre de degrés de liberté vaut zéro si la pression est fixée (il y a deux conditions d'équilibre liant les deux paramètres température et fraction molaire en silice). Par conséquent, la température d'équilibre est indépendante de la composition globale du système et égale à la température de transition de phase de la silice pure.
- La courbe d'analyse thermique demandée est représentée FIGURE 2, où L désigne le liquide homogène, T la tridymite, C la cristobalite et A l'anorthite. Elle présente l'allure usuelle, mis à part l'existence d'un palier supplémentaire lors de la transition cristobalite - tridymite, à la température de $1470 \text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse de cette courbe a été réalisée dans les questions précédentes. Signalons simplement la rupture de pente suivant le début de cristallisation de la cristobalite : elle est due à la cristallisation de celle-ci, phénomène exothermique qui compense partiellement le retrait d'énergie thermique opéré.

4. On déduit le caractère non miscible grâce à la forme du diagramme et la droite horizontale sur laquelle se trouve le point I
 5. Ce mélange se comporte donc comme un corps pur, où le changement d'état se fait aussi à température fixée.

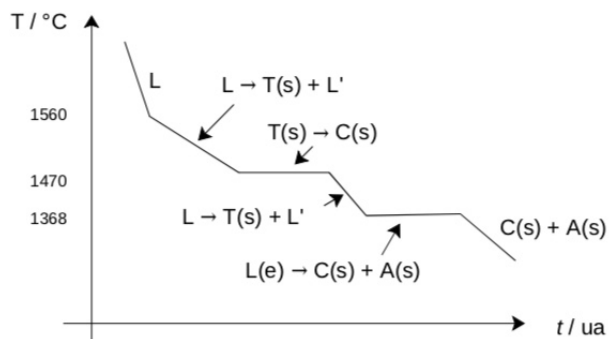


FIGURE 2: Courbe d'analyse thermique pour un mélange liquide à 70 % en masse de silice

16. NOTATION : pour ces deux dernières questions, et par souci de lisibilité, on notera respectivement SMC et AMC les constituants de la *gehlénite*, à savoir $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ et $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Un échantillon de masse $m = 100\text{g}$ de *gehlénite* contient une masse $m_{\text{SMC}} = 43\text{g}$ de SMC et une masse $m_{\text{AMC}} = 57\text{g}$ de AMC.

Les masses molaires de SMC et AMC sont : $\mathcal{M}_{\text{SMC}} = 116\text{ g/mol}$ et $\mathcal{M}_{\text{AMC}} = 158\text{ g/mol}$. Cet échantillon contient donc des quantités $n_{\text{SMC}} = 0,361\text{ mol}$ et $n_{\text{AMC}} = 0,371\text{ mol}$, soit, en tenant compte de la composition de chaque solide :

$$n(\text{CaO}) = 0,732\text{ mol} \quad n(\text{SiO}_2) = 0,371\text{ mol} \quad n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,361\text{ mol}$$

ce qui donne, pour la *gehlénite*, la composition : $((\text{CaO})_2, (\text{SiO}_2), (\text{Al}_2\text{O}_3))$.

17. Les phases en présence, dans les domaines 1 à 7 sont :
- domaine (1) : liquide homogène (assimilé à un mélange de SMC et d'AMC) et wollastonite solide (une forme allotropique de AMC) ;
 - domaine (2) : liquide homogène et *gehlénite* solide (le composé défini) ;
 - domaine (3) : ensemble hétérogène de deux solides, wollastonite et *gehlénite*, non miscibles ;
 - domaine (4) : ensemble hétérogène de deux solides, pseudo-wollastonite et *gehlénite*, non miscibles ;
 - domaine (5) : liquide homogène et *gehlénite* solide (le composé défini) ;
 - domaine (6) : liquide homogène et SMC solide ;
 - domaine (7) : ensemble hétérogène de deux solides, pseudo-wollastonite et SMC, non miscibles.

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

1. Il n'y a pas de courant limite pour la partie droite de la courbe car celle-ci correspond à l'oxydation du mercure de l'électrode. Il n'y a donc pas de limitation du courant par appauvrissement d'une espèce devant arriver sur l'électrode pour réagir. En revanche, la réaction de réduction des ions mercurique $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ peut subir une limitation par l'épuisement d'iceux au voisinage immédiat de l'électrode, ce qui explique l'existence d'un palier en réduction du fait d'un gradient limite de diffusion, responsable du flux de matière et donc du courant.

Dans le cas d'un couple rapide, comme ici, l'ensemble de la courbe est contrôlée par le transport de matière, donc par la diffusion au voisinage de l'électrode. S'il existe un palier pour le courant cathodique, c'est que l'on est en régime de « diffusion limite », lorsque la réaction électrochimique est tellement rapide que la concentration à l'électrode en l'espèce qui se réduit est nulle : le gradient de concen-

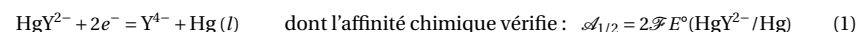
tration est alors maximal⁶

2. L'allure de la courbe – forte variation de la densité de courant dès que E diffère légèrement du potentiel d'équilibre (ou d'abandon) – laisse à penser que le couple est rapide.
3. La relation de NERNST pour le couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{l})$ s'écrit :

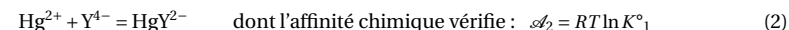
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{c^\circ}$$

La complexation des ions mercure (II) diminue leur concentration, et diminue donc le potentiel du couple. Le mercure devient plus réducteur, donc plus oxydable; les ions mercure(II) deviennent moins oxydants donc moins facilement réductibles.

4. La demi-équation d'oxydoréduction pour le couple $\text{HgY}^{2-} / \text{Hg}(\text{l})$ s'écrit :



Cette demi-équation est combinaison linéaire de la demi-équation (3) relative au couple $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$ et de l'équation de formation du couple (2) :



On a (1) = (3) - (2). On en déduit, grâce à la relation de Hess, la même relation pour les affinités chimiques standard (ou les enthalpies libres standard) :

$$\mathcal{A}_{1/2}(1) = \mathcal{A}_{1/2}(3) - \mathcal{A}_2$$

Cela donne :

$$E^\circ_1 = E^\circ_3 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln K^\circ_1$$

Tous calculs faits, il vient $E^\circ_3 = 0,14\text{ V}$.

REMARQUE : Nous retrouvons bien la conclusion qualitative précédente sur l'ordre des valeurs des potentiels standard des couples.

5. L'expression du potentiel de l'électrode de mercure, en présence d'ions mercure(II) et d'EDTA, est donnée par la formule de NERNST :

$$E = E^\circ_3 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

L'électrode de mercure est donc indicatrice de la concentration en ions Y^{4-} une fois fixée la concentration en ions complexes.

6. Rassemblons les expressions des quantités de matière dans le tableau FIGURE 3. La réaction de complexation peut être considérée comme totale : forte constante d'équilibre et, pour des valeurs de x différentes de 1, excès d'un des réactifs.

x	0	0,5	1	>1
Espèces « prédominantes »	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ HgY^{2-}	HgY^{2-}	HgY^{2-} Y^{4-}
Concentrations	c_0	$c_0/2$ $c_0/2$	c_0	c_0 $(1-x)c_0$

FIGURE 3: Tableau d'avancement correspondant au titrage des ions mercure(II) par l'EDTA

6. Signalons que la courbe réellement enregistrée comporterait, dans sa partie cathodique, la réduction du solvant pour un potentiel très nettement inférieur au potentiel de NERNST du couple $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{gaz})$, du fait de la très grande surtension de réduction des ions hydrogène sur le mercure, supérieure à un volt.

7. Soit E_1 le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple $[\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{l})]$ dans les conditions de travail. Sa valeur ne varie pas beaucoup tant que $x < 1$ et l'on a pour $x = 0$: $E_1 = 0,71\text{V}$. De même, soit E_2 le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple $\text{HgY}^{2-} / \text{Hg}(\text{l})$. Si les concentrations des ions HgY^{2-} et Y^{4-} prennent la valeur c_0 ($x = 2$) nous avons $E_2 = E_2^0 = 0,14\text{V}$. En présence d'une (très) faible concentration résiduelle en ions Y^{4-} la valeur de ce potentiel est un peu supérieure à cette valeur.
- $x = 0$: Les deux constituants du couple $[\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{l})]$ sont présents dans le milieu, par conséquent le potentiel d'abandon de l'électrode (potentiel à courant nul) est le potentiel de NERNST E_1 . C'est un potentiel d'équilibre.
 Pour $E > E_{1,j} > 0$, il y a oxydation de $\text{Hg}(\text{l})$ en Hg^{2+} selon $\text{Hg}(\text{l}) = \text{Hg}^{2+} + 2e^-$; il n'y a pas de palier de diffusion limite car le mercure de l'électrode est le constituant qui subit la réaction.
 Pour $E < E_{1,j} < 0$, il y a réduction de Hg^{2+} en $\text{Hg}(\text{l})$ selon $\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}(\text{l})$; le courant limite pour des valeurs du potentiel nettement inférieures à E_1 est dû à la diffusion limite des ions mercurique (concentration interfaciale nulle).
 - $x = 0,5$: Le potentiel d'abandon est toujours imposé par le couple $[\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{l})]$ et il est toujours égal au potentiel de NERNST (potentiel d'équilibre). La concentration des ions mercurique a été divisée par 2, ce qui affecte très peu la valeur du potentiel d'équilibre (elle passe de $0,71\text{V}$ à $0,70\text{V}$) : on va considérer que le potentiel d'abandon n'a pas varié et reste égal à E_1 .
 Il n'est pas possible d'oxyder le mercure en ions HgY^{2-} puisque les ions Y^{4-} , nécessaires à la formation du complexe, sont absents. En revanche, il est possible de réduire ce complexe en mercure selon $\text{HgY}^{2-} + 2e^- = \text{Hg}(\text{l}) + \text{Y}^{4-}$. La vague de réduction, présentant un courant limite liée à la diffusion limite, est positionnée de sorte que le potentiel de demi vague soit égal au potentiel standard du couple, soit $0,14\text{V}$.
 Pour $E > E_{1,j} > 0$, il y a oxydation de $\text{Hg}(\text{l})$ en Hg^{2+} selon $\text{Hg}(\text{l}) = \text{Hg}^{2+} + 2e^-$; il n'y a pas de palier de diffusion limite car le mercure de l'électrode est le constituant qui subit la réaction, comme précédemment : la branche infinie est pratiquement confondue avec celle de la courbe précédente.
 Pour $E_2 < E < E_{1,j} < 0$, il y a réduction de Hg^{2+} en $\text{Hg}(\text{l})$ selon $\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}(\text{l})$. Le courant limite pour des valeurs du potentiel nettement inférieures à E_1 est dû à la diffusion limite des ions mercurique (concentration interfaciale nulle). La vague de réduction est deux fois moins « haute » que sur la courbe précédente car la concentration des ions mercurique a été divisée par 2.
 Pour $E < E_{2,j} < 0$, il y a réduction de HgY^{2-} en $\text{Hg}(\text{l})$ selon $\text{HgY}^{2-} + 2e^- = \text{Hg}(\text{l}) + \text{Y}^{4-}$ avec un palier de diffusion pour les ions HgY^{2-} . Si les coefficients de diffusion de HgY^{2-} et Hg^{2+} ont des valeurs voisines, les hauteurs des deux vagues de réduction doivent être comparables puisque les concentrations des ions ont la même valeur, si les coefficients de diffusion des deux ions Hg^{2+} et HgY^{2-} sont identiques⁷.
 - $x = 1$: Le potentiel d'abandon E_{ab} n'est plus un potentiel d'équilibre, puisque, pour aucun des couples, toutes les espèces sont présentes (il manque l'anion Y^{4-} pour l'oxydation du mercure en HgY^{2-}). Il est donc impossible de le définir à l'aide des potentiels de NERNST et c'est en fait un potentiel mixte, comme nous le verrons ultérieurement (il résulte en fait de la réduction de HgY^{2-} – seule réduction possible sur le mercure – simultanément à l'oxydation de $\text{Hg}(\text{l})$ en Hg^{2+} , seule oxydation possible du mercure. Nous pouvons juste dire qu'il est compris entre les deux potentiels standard des deux couples.
 Pour $E > E_{ab}$, $j > 0$ donc il y a oxydation de $\text{Hg}(\text{l})$ en Hg^{2+} selon $\text{Hg}(\text{l}) = \text{Hg}^{2+} + 2e^-$. Comme précédemment, on observe une branche infinie car il n'y a pas de problème de renouvellement du réactif oxydé, le mercure. Cette branche infinie est positionnée au voisinage du potentiel standard du couple, donc se confond pratiquement avec les branches infinies des courbes précédentes. Tant que le potentiel n'est pas voisin du potentiel standard du couple, le courant est pratiquement nul.
 Pour $E < E_{ab}$, $j < 0$ donc il y a réduction de HgY^{2-} en $\text{Hg}(\text{l})$ selon $\text{HgY}^{2-} + 2e^- = \text{Hg}(\text{l}) + \text{Y}^{4-}$ avec un courant limite de diffusion pour les ions HgY^{2-} , deux fois plus élevé que précédemment puisque la concentration en solution a doublé par rapport à la situation précédente. Cette vague de réduction est positionnée comme précédemment au voisinage du potentiel standard du couple, donc vers $0,14\text{V}$ pour le potentiel de demi vague. Par conséquent, entre le potentiel d'abandon et le potentiel de demi vague, le courant est pratiquement nul.
 - $x > 1$: Le potentiel d'abandon est maintenant imposé par le couple $[\text{HgY}^{2-} / \text{Hg}(\text{l}), \text{Y}^{4-}]$ puisque les

7. Hypothèse totalement arbitraire!

trois espèces sont présentes. Il vaut pratiquement le potentiel standard du couple, si l'on est à $x = 2$, et en est très proche si x est voisin de 1,5. L'oxydation du mercure en ions mercurique est toujours possible et la vague d'oxydation correspondante (en fait, une branche infinie, comme toujours) est positionnée, comme précédemment, au voisinage du potentiel standard du couple, donc est confondue avec les précédentes.

Pour $E > E_{ab}$, $j > 0$ donc il y a oxydation de $\text{Hg}(\text{l})$ en HgY^{2-} selon $\text{Hg}(\text{l}) + \text{Y}^{4-} = \text{HgY}^{2-} + 2e^-$. On observe un courant limite lié à la diffusion des ions Y^{4-} ⁸ et le courant limite d'oxydation est proportionnel à leur coefficient de diffusion (et à leur concentration en solution loin de l'électrode).

Pour $E > 0,8\text{V}$ apparaît la branche infinie d'oxydation du mercure en ions mercurique.

Pour $E < E_{ab}$, $j < 0$ donc il y a réduction de HgY^{2-} en $\text{Hg}(\text{l})$ selon $\text{HgY}^{2-} + 2e^- = \text{Hg}(\text{l}) + \text{Y}^{4-}$ avec un courant limite de diffusion pour les ions HgY^{2-} qui ne varie pas par rapport à la situation précédente puisque la concentration en ions complexe est la même.

8. Ce qui correspond à une concentration interfaciale nulle