

Corrigé de l'épreuve de chimie toutes filières : mines sup 2004

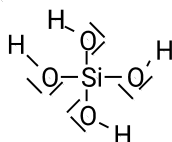
I.1. Configuration électronique du silicium dans l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Même colonne que le carbone.

I.2. La masse molaire atomique moyenne du silicium est obtenue à partir de la composition :

$$M_{\text{moy}} = 0,922 \times 28 + 0,047 \times 29 + 0,031 \times 30 = \underline{\underline{28,109 \text{ g.mol}^{-1}}}$$

I.3. La masse molaire moyenne de la silice est donc : $M_{\text{SiO}_2} = 28,109 + 2 \times 16 = \underline{\underline{60,109 \text{ g.mol}^{-1}}}$.

I.4. Le schéma de Lewis de la molécule de SiO_2 est le même que celui de la molécule de CO_2 . La molécule est donc linéaire. $\langle \text{O}=\text{Si}=\text{O} \rangle$



II.1. Formule de Lewis de la silice dissoute DSi :

II.2. En équilibrant la réaction, on trouve : $x = 2; y = 6; \square = 2; \square = 2$

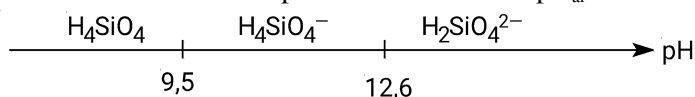
II.3. L'équation-bilan de la réaction donne l'expression de sa constante d'équilibre :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{c_0} = [\text{H}_4\text{SiO}_4] = K_{1,c_0} = \underline{\underline{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

II.4. Alors la masse maximale de silice pure amorphe que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau pure est :

$$m_{\text{SiO}_2} = [\text{H}_4\text{SiO}_4] V_{\text{SiO}_2} = 2,00 \cdot 10^{-3} \times 1 \times 60,109 = \underline{\underline{0,120 \text{ g}}}$$

III.1. Le diagramme de prédominance se trace à partir des valeurs des pK_{ai} :



III.2. Pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 8, la forme prédominante de la silice est H_4SiO_4 .

III.3. Équation-bilan de la dissolution de la silice en milieu basique lorsque le pH est compris entre 10 et 12 (le pK_a vaut 12,6, on ne peut pas vraiment parler de prédominance mais de forme majoritaire à ce pH ...) :

$$\text{SiO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_3\text{SiO}_4^- \quad K'_2 = \frac{K_1 K_2}{K_e} = \frac{10^{-2,7} \times 10^{-9,5}}{10^{-14}} = 10^{1,8} = 631$$

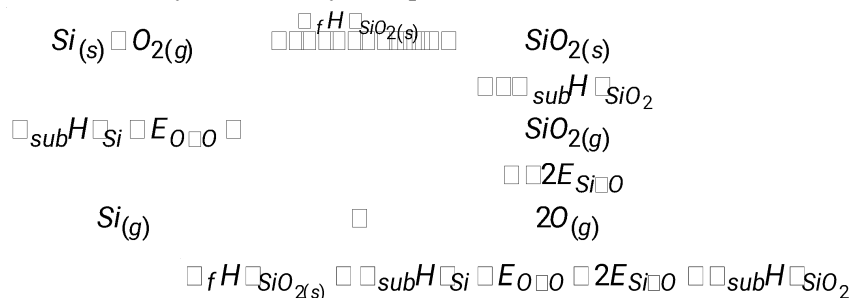
III.4. Même chose pour un pH compris entre 13 et 14 (correction effectuée en cours d'épreuve) :

$$\text{SiO}_{2(s)} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \quad K'_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_e^2} = \frac{10^{-2,7} \times 10^{-9,5} \times 10^{-12,6}}{10^{-14 \times 2}} = 10^{3,2} = 1,58 \cdot 10^3$$

IV.1. Les enthalpies de formation du silicium et du dioxygène sont nulles car ce sont des corps simples dans leur état physique le plus stable à 298 K et sous la pression P° .

IV.2. Remarque : on donne l'énergie de la liaison simple alors que dans la formule de Lewis écrite plus haut, on a mis des doubles liaisons...

On établit un cycle thermodynamique :



$$\text{On en déduit : } fH^\circ_{\text{SiO}_{2(s)}} = 399 + 498 + 2 \times 796 + 911 - \underline{\underline{216 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

V.1. On utilise un tampon à $pH = 8$ pour simuler les eaux naturelles ?...

V.2. L'expérience est réalisée à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'accélérer.

V.3. Si la cinétique est d'ordre 1 par rapport à BSi, on peut écrire l'équation suivante :

$$\frac{d[\text{BSi}]}{dt} = -k[\text{BSi}]$$

. On écrit ensuite la conservation de la silice : $[\text{BSi}] + [\text{DSi}] = [\text{BSi}]_0$.

L'intégration de l'équation différentielle donne :

$$[\text{BSi}] = [\text{BSi}]_0 e^{-kt} \quad [\text{DSi}] = [\text{BSi}]_0 (1 - e^{-kt}) \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[\text{BSi}]_0}{[\text{BSi}]_0 - [\text{DSi}]} = kt$$

V.4. On peut donc tracer la courbe $\ln \frac{[\text{BSi}]_0}{[\text{BSi}]_0 - [\text{DSi}]}$ en fonction du temps. Si c'est une droite, l'hypothèse d'ordre 1 est vérifiée.

V.5. La régression linéaire à la calculatrice donne un coefficient de corrélation de 0,999986, et une pente de $k = 3,39 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1} = 9,42 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Remarque : le temps de demi-réaction étant de 204 h, la vérification de la cinétique est faite sur des temps très proches de 0, ce qui n'est pas très probant... La vérification de l'ordre 0 donne une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9996...

V.6. On écrit la loi d'Arrhénius aux deux températures et on fait le rapport, on trouve :

$$k_1 = k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT_1} \right) \quad k_2 = k_1 \exp \left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$$

$$k_2 = k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT_2} \right) \quad k_2 = 3,93 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{60 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{273+60} - \frac{1}{273+20} \right) \right) = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$$

On voit bien qu'à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la vitesse est plus faible...

Remarque : on aurait pu faire calculer les temps de demi-réaction... on aurait trouvé 3939 h (à peu près 5 mois et demie) à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 204 h (à peu près 8 jours et demie) à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.