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

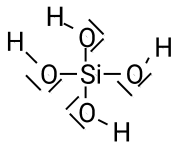
I.1. Configuration électronique du silicium dans l'état fondamental : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$. Même colonne que le carbone.

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

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

I.3. La masse molaire moyenne de la silice est donc : $M_{SiO_2} = 28{,}109 + 2 \times 16 = \underline{\underline{60{,}109\ g.mol^{-1}}}$.

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. $\langle O=Si=O \rangle$



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

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

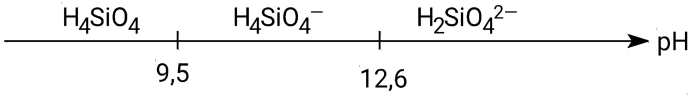
II.3. L'équation-bilan de la réaction donne l'expression de sa constante d'équilibre :

$$K_1 = \frac{[H_4SiO_4]}{c_o} = [H_4SiO_4] = K_1 c_o = \underline{\underline{2{,}00.10^{-3}\ mol.L^{-1}}}$$

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

$$m_{SiO_2} = [H_4SiO_4] V M_{SiO_2} = 2{,}00.10^{-3} \times 1 \times 60{,}109 = \underline{\underline{0{,}120\ g}}.$$

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*...**) :

$SiO_{2(s)} + H_2O + OH^- \rightarrow H_3SiO_4^-$ $\qquad K'_2 = \frac{K_1 K_2}{K_e} = \frac{10^{-2,7} \times 10^{-9,5}}{10^{-14}} = 10^{1,8} = 63{,}1$

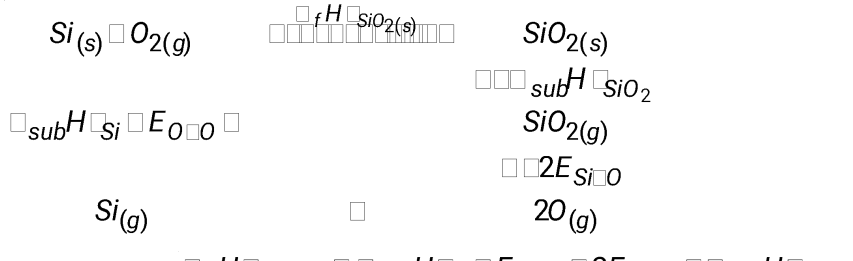
III.4. Même chose pour un *pH* compris entre 13 et 14 (**correction effectuée en cours d'épreuve**) :

$SiO_{2(s)} + 2\ OH^- \rightarrow H_2SiO_4^{2-}$ $\qquad K'_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_e^2} = \frac{10^{-2,7} \times 10^{-9,5} \times 10^{-12,6}}{10^{-14 \times 2}} = 10^{3,2} = 1{,}58.10^3$

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 :



$$\Delta_f H^\circ_{SiO_{2(s)}} = \Delta_{sub} H^\circ_{Si} + E_{O=O} + 2E_{Si=O} - \Delta_{sub} H^\circ_{SiO_2}$$

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

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

V.2. L'expérience est réalisée à 60 °C pour l'accélérer.

V.3. Si la cinétique est d'ordre 1 par rapport à BSi, on peut écrire l'équation suivante : $-\frac{d[BSi]}{dt} = k[BSi]$. On écrit ensuite la conservation de la silice : $[BSi] + [DSi] = [BSi]_o$.
L'intégration de l'équation différentielle donne :

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

V.4. On peut donc tracer la courbe $\ln\frac{[BSi]_o}{[BSi]_o - [DSi]}$ 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 cœfficient de corrélation de 0,999986, et une pente de $k = 3{,}39.10^{-3}\ h^{-1} = 9{,}42.10^{-7}\ s^{-1}$.
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 cœfficient de corrélation de 0,9996...

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

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

$$k_2 = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) \qquad k_2 = 3{,}93.10^{-3} \exp\left(\frac{60.10^3}{8{,}314}\left(\frac{1}{273+60} - \frac{1}{273+20}\right)\right) = \underline{\underline{1{,}76.10^{-4} h^{-1}}}$$

On voit bien qu'à 20 °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 °*C* et 204 *h* (à peu près 8 jours et demie) à 60 °*C*.