

Epreuve 1 :

Concours 2010 ; Pitié-Salpêtrière

Autour du silicium et de la silice

Problème 1 : Le silicium

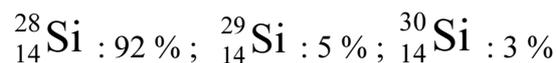
Le silicium est un élément abondant de l'écorce terrestre avec un pourcentage massique voisin de 30 %.

1. Ecrire la configuration électronique dans l'état fondamental du silicium de numéro atomique $Z = 14$. A l'aide du formalisme des cases quantiques, donner la répartition des électrons dans la couche de valence.

Si ($Z=14$) :	Cases quantiques : <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
-----------------	--

2. Citer un élément dans la même colonne de la classification périodique.

3. Le silicium existe à l'état naturel sous les trois formes isotopiques suivantes :



Estimer la masse atomique moyenne de l'élément Si.

--

4. On rappelle que le numéro atomique de l'oxygène est $Z = 8$. Compléter le tableau suivant en indiquant pour la molécule SiO_2 le schéma de Lewis, le type de géométrie selon l'écriture AX_nE_m (modèle VSEPR) pour l'atome central Si ainsi que la forme géométrique de la molécule.

Molécule	Lewis	AX_nE_m	Forme géométrique
SiO_2			

5. Citer une molécule de géométrie analogue à celle de SiO_2 .

--

Problème 2 : La silice en solution aqueuse

On trouve de la silice dans des minéraux, comme l'anorthite de formule chimique $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. L'altération de ce minéral par l'acide carbonique (CO_2 dissous formant l'acide H_2CO_3), présent dans les eaux de pluies, souterraine et fluviale, libère de la silice que l'on retrouve sous forme dissoute, que l'on notera D.

La formule chimique de **la silice dissoute D** est H_4SiO_4 .

1. Proposer une formule de Lewis de la silice dissoute D de formule chimique H_4SiO_4 en admettant qu'elle vérifie la règle de l'octet.

H_4SiO_4

2. La réaction de dissolution de l'anorthite de formule chimique $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est la suivante :



Donner la valeur des coefficients x, y, z et t.

x =	y =	z =	t =
-----	-----	-----	-----

3. On s'intéresse maintenant à la dissolution de la silice pure amorphe $\text{SiO}_{2(s)}$. La solubilité de cette silice dans l'eau est caractérisée par l'équilibre suivant (réaction 1) où l'on retrouve la forme dissoute de la silice (D ou H_4SiO_4) :



La constante de cet équilibre à 298 K est $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$.

3.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 en fonction des concentrations. (On prend $C^{\text{ref}} = C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

$K_1 =$

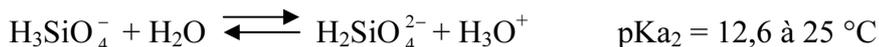
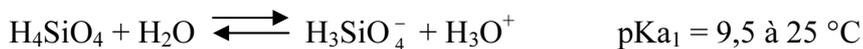
3.2. Calculer, à l'équilibre, la concentration de la forme dissoute de la silice (D ou H_4SiO_4) à 298 K.

$[\text{H}_4\text{SiO}_4] =$

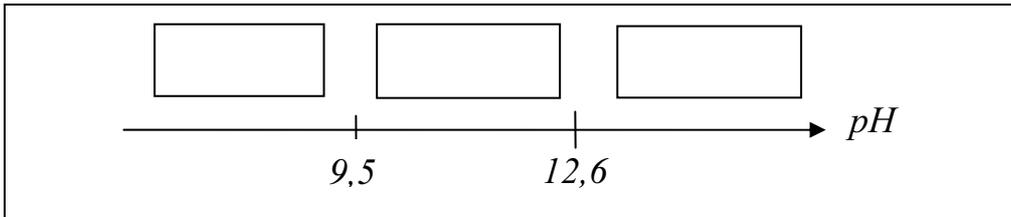
3.3. En déduire la masse maximale de silice pure amorphe SiO_2 que l'on peut dissoudre dans un volume de 1 L d'eau pure.

On donne $M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. Par suite des propriétés acides de D ou H_4SiO_4 , la solubilité de la silice SiO_2 varie en fonction du pH. Les équilibres acido-basiques mis en jeu sont les suivants :



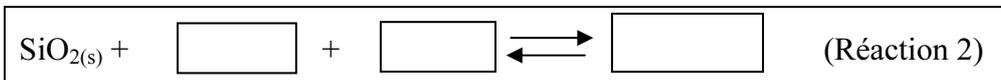
4.1. Compléter le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute D.



4.2. Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante de la silice en solution?

4.3. On considère maintenant une eau dont le pH est compris entre 10 et 12.

a) Ecrire l'équation bilan de dissolution de la silice amorphe SiO_2 en milieu basique :



b) Donner l'expression littérale de la constante K_2 de cet équilibre (réaction 2) en fonction de K_{a1} , K_1 et du produit ionique de l'eau K_e .

c) Donner la valeur numérique de K_2 .

(On donne $K_e = 10^{-14}$, $\log 3 \approx 0,5$).

$K_2 =$

5. Le métasilicate de calcium CaSiO_3 confère à l'eau un caractère basique très marqué. En effet, l'anion SiO_3^{2-} est la base du couple $\text{HSiO}_3^-/\text{SiO}_3^{2-}$ de $\text{p}K_a = 12,7$.

5.1. Ecrire la réaction de protonation partielle de la base SiO_3^{2-} dans l'eau.



5.2. Dans le cas où toutes les approximations usuelles sont appliquées, donner l'expression littérale du coefficient de protonation α_B de la base SiO_3^{2-} en fonction de K_a , K_e et de la concentration initiale C_0 en SiO_3^{2-} .

$$\alpha_B =$$

5.3. Donner la valeur numérique du coefficient de protonation α_B de la base SiO_3^{2-} pour une concentration initiale en métasilicate de calcium $C_0 = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

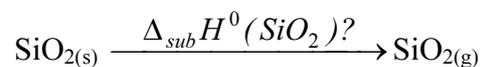
Données : $\log 2 \approx 0,3$. $pK_a (\text{HSiO}_3^- / \text{SiO}_3^{2-}) = 12,7$.

$$\alpha_B =$$

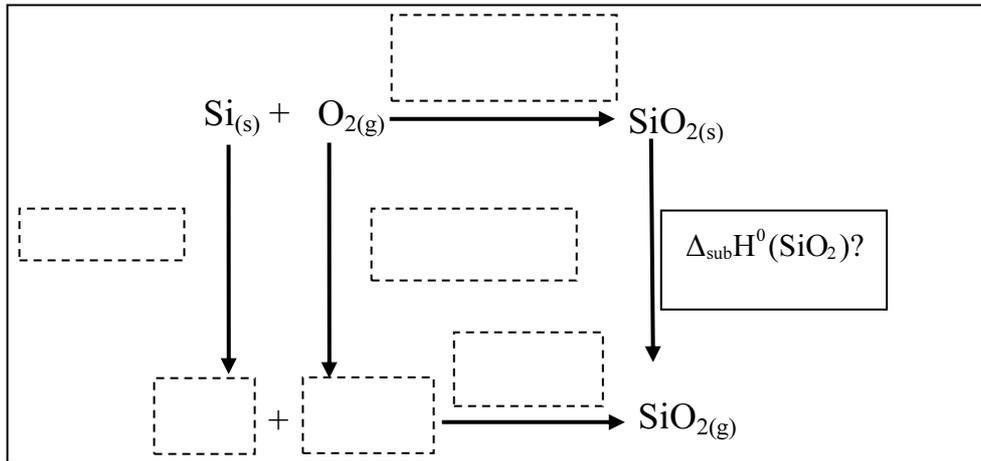
5.4. Quelle conclusion peut-on tirer de ce dernier calcul ?

Problème 3 : Thermochimie de la silice

On cherche à déterminer l'enthalpie de sublimation de la silice amorphe SiO_2 . L'équation de cette réaction s'écrit :



1. Compléter le cycle thermodynamique suivant en utilisant les données ci après :



Données à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Enthalpies

de formation standard de la silice $\text{SiO}_{2(s)}$: $\Delta_f H^0 = -910$

de sublimation du silicium : $\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Si}) = +400$

de dissociation de la liaison $\text{O}=\text{O}$: $\Delta_{\text{dis}} H^0_{(\text{O}=\text{O})} = +500$

de formation de la liaison $\text{Si}=\text{O}$: $E_{\text{Si}=\text{O}} = -800$

2. En déduire la valeur numérique de l'enthalpie de sublimation de la silice.

$$\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{SiO}_2) =$$

Problème 4 :

Cinétique de dissolution de la silice biogénique dans l'eau

Des organismes vivants, comme les diatomées, les radiolaires ou des plantes peuvent incorporer de la silice. On parle alors de **silice biogénique B**. On se propose d'étudier la cinétique de dissolution de la silice biogénique B dans l'eau, à 60 °C et en présence d'un tampon à pH = 8.

L'équation de cette réaction (1) s'écrit :



où **D** représente la **silice dissoute (H_4SiO_4)**.

1. Ecrire l'expression générale de la vitesse de la réaction en fonction de l'ordre partiel α par rapport à B. On appellera k la constante de vitesse de la réaction étudiée.

$$v = + \frac{d[\text{D}]}{dt} =$$

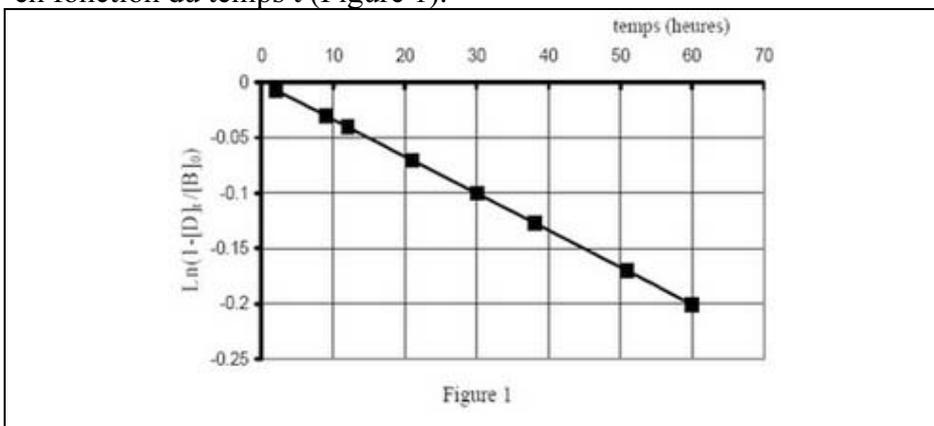
2. Pour étudier la dissolution de la silice SiO_2 dans l'eau, on part d'une solution de silice biogénique B de concentration initiale $[B]_0$. La cinétique de la réaction de dissolution de la silice B (réaction 1) est ensuite étudiée par une technique de spectrophotométrie appropriée qui permet de suivre l'évolution de la concentration de la silice dissoute $[D]_t$ formée en fonction du temps.

2.1 Donner l'expression de la concentration en silice biogénique restant $[B]_t$ en fonction de la concentration initiale en silice biogénique $[B]_0$ et de la concentration en silice dissoute formée $[D]_t$:

$$[B]_t =$$

2.2 Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, établir par intégration de l'équation différentielle traduisant la variation de $[D]$ en fonction du temps, la relation qui lie $[D]_t$ à $[B]_0$, k et t .

3. Pour vérifier l'hypothèse d'un ordre 1, on trace la courbe $\text{Ln} \left[1 - \frac{[D]_t}{[B]_0} \right]$ en fonction du temps t (Figure 1).



En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse k de la réaction (1) à 60°C en précisant les unités.

$$k (60^\circ\text{C}) \approx$$

Fin de l'épreuve

Corrigé - Epreuve 1 :

Concours 2010 ; Pitié-Salpêtrière

Autour du silicium et de la silice

Problème 1 : Le silicium

Le silicium est un élément abondant de l'écorce terrestre avec un pourcentage massique voisin de 30 %.

1. Ecrire la configuration électronique dans l'état fondamental du silicium de numéro atomique $Z = 14$. A l'aide du formalisme des cases quantiques, donner la répartition des électrons dans la couche de valence.

Si ($Z=14$) : $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^2$	Cases quantiques : <table border="1"><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td></td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	
$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow			

2. Citer un élément dans la même colonne de la classification périodique.

C

3. Le silicium existe à l'état naturel sous les trois formes isotopiques suivantes :



Estimer la masse atomique moyenne de l'élément Si.

$$m = \frac{(28 \times 92) + (29 \times 5) + (30 \times 3)}{100} = \frac{2576 + 145 + 90}{100} = 28,11 \text{ u.m.a.}$$

4. On rappelle que le numéro atomique de l'oxygène est $Z = 8$. Compléter le tableau suivant en indiquant pour la molécule SiO_2 le schéma de Lewis, le type de géométrie selon l'écriture AX_nE_m (modèle VSEPR) pour l'atome central Si ainsi que la forme géométrique de la molécule.

Molécule	Lewis	AX_nE_m	Forme géométrique
SiO_2	<O=Si=O>	AX_2E_0	Linéaire

5. Citer une molécule de géométrie analogue à celle de SiO_2 .



Problème 2 : La silice en solution aqueuse

On trouve de la silice dans des minéraux, comme l'anorthite de formule chimique $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. L'altération de ce minéral par l'acide carbonique (CO_2 dissous formant l'acide H_2CO_3), présent dans les eaux de pluies, souterraine et fluviale, libère de la silice que l'on retrouve sous forme dissoute, que l'on notera D.

La formule chimique de **la silice dissoute D** est H_4SiO_4 .

1. Proposer une formule de Lewis de la silice dissoute D de formule chimique H_4SiO_4 en admettant qu'elle vérifie la règle de l'octet.

