

DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSpÉ

calculatrice: autorisée

durée: 2 heures

Sujet

<u>Silicium</u>	2
I. <u>Atomistique</u>	2
II. <u>Cristallographie</u>	2
III. <u>Thermochimie</u>	2
IV. <u>Solubilité de la silice en solution aqueuse en fonction du pH</u>	3
V. <u>Cinétique de la dissolution de la silice dans l'eau</u>	4

Silicium

Données: constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 nombre d'Avogadro $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

I. Atomistique

1. Quelle est la configuration électronique du silicium ($Z = 14$) dans l'état fondamental.
2. Quel est le nombre d'électrons de valence. En déduire la valence principale du silicium.
3. A quelle colonne de la classification périodique à 18 colonnes appartient-il? Citer un autre élément de cette colonne. Justifier rapidement les réponses.
4. Préciser la formule de Lewis et la géométrie spatiale des espèces suivantes: SiO_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}^+$, SiCl_4 , $(\text{SiF}_5)^-$ et $(\text{SiF}_6)^{2-}$.

II. Cristallographie

Le silicium cristallise dans une structure cubique à faces centrées dans laquelle un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de Si.

5. Quel corps simple possède une structure analogue? Indiquer sur un schéma rapide les liaisons entre atomes de Si.
6. Déterminer en notant a le paramètre de maille (on justifiera rapidement chaque réponse):
 - la coordinence des atomes de Si
 - le nombre d'atomes de Si par maille
 - le rayon covalent de l'atome de Si, noté R_{Si}
 - la compacité de la structure

7. Application numérique : données pour Si :

$$M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g.mol}^{-1}, \mu_{\text{Si}} = 2330 \text{ kg.m}^{-3}$$

Calculer a et R_{Si} (résultats en nm ou en pm)

8. Quelles sont les valeurs maximales des rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques présentes dans cette maille. Exprimer en fonction de R_{Si} puis A.N.(résultats en nm ou en pm)
9. Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement : le carborundum. Le silicium cristallise dans une structure cubique à faces centrées dans laquelle un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de Carbone. Quelle est la formule du carborundum. Trouver la relation entre le paramètre de maille a et les rayons covalents R_{Si} et R_{C} .

III. Thermochimie

La production de silicium Si met en oeuvre la réduction de la silice SiO_2 par le carbone C dans un four électrique. Dans la pratique, la silice (poudre) est introduite avec du carbone graphite (coke finement broyé et copeaux de bois) dans un four électrique à arc (électrodes de graphite). Au centre du four règne une température de l'ordre de 2000 K. A la surface du bain se dégage du monoxyde de carbone CO et dans le fond du four s'écoule le silicium fondu.

10. Pour quelle raison utilise-t-on des matériaux finement divisés dans le mélange réactionnel? Pourquoi les électrodes sont-elles en graphite?

On donne en se plaçant dans les conditions de l'approximation d'Ellingham:

pour la réaction (1) avec T entre 1883K et 2503K:



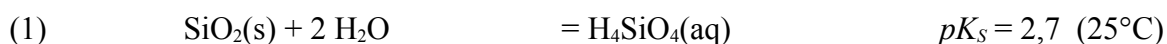
et pour la réaction (2) :



11. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
12. Commenter le signe et la valeur numérique des pentes de $\Delta_r G^\circ_1(T)$ et $\Delta_r G^\circ_2(T)$.
13. Écrire l'équation bilan de réduction entre 1883K et 2503K d'une mole de silice par le carbone et déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_3(T)$ de la réaction. En déduire si la réaction est exothermique ou endothermique.
14. Déterminer le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour décrire le système correspondant à l'équilibre chimique de la réaction (3). Que peut-on en conclure?
15. Quelle est la température d'inversion T_i de la réaction (3) ? On suppose que la réaction est réalisée à la pression $P = P^\circ = 1\text{bar}$. Écrire l'affinité chimique et en déduire la zone de température à choisir pour effectuer l'opération? Commenter le résultat en utilisant la loi de Van't Hoff.
16. Les fours modernes ne travaillent pas à la pression atmosphérique mais à une pression réduite (vide partiel). Dans ces conditions, exprimer l'affinité chimique de la réaction (3) et en déduire l'influence d'une diminution de la pression totale. Commenter le résultat en utilisant la loi de Le Chatelier.
17. Les fours modernes travaillent sous vide partiel à 1573 K. A cette température, le silicium et la silice sont solides. La nouvelle expression de $\Delta_r G^\circ_3$ est alors: $\Delta_r G^\circ_3(T) = 690000 - 361 T$. Quelle inégalité la pression régnant dans le four doit-elle vérifier pour que la réduction de la silice puisse s'opérer. Application numérique.

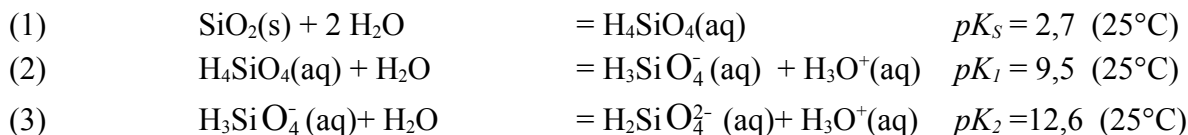
IV. Solubilité de la silice en solution aqueuse en fonction du pH

La silice SiO_2 peut se dissoudre lentement dans l'eau. La solubilité de cette silice dans l'eau est caractérisée par l'équilibre suivant de constante K_s :



18. Calculer la concentration à l'équilibre en $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ à 25°C .

En réalité, la solubilité varie en fonction du pH par suite des propriétés de l'acide silicique H_4SiO_4 qui est un diacide. Les trois réactions à considérer sont alors:



19. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces solubles acido-basiques de la silice dissoute en fonction du pH

20. Ecrire la réaction prépondérante R.P. de dissolution de la silice $\text{SiO}_2(\text{s})$ lorsque le pH est tel que la forme prédominante est $\text{H}_3\text{SiO}_4^-(\text{aq})$. Exprimer et calculer la constante K'_1 de cette réaction. On désigne par C_{Si} la concentration en silicium dissous. En déduire $\log(C_{Si})$ dans cette zone de pH en ne tenant compte que de la R.P.

21. Ecrire la réaction prépondérante R.P. de dissolution de la silice $\text{SiO}_2(\text{s})$ lorsque le pH est tel que la forme prédominante est $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}(\text{aq})$. Exprimer et calculer la constante K'_2 de cette réaction. En déduire $\log(C_{Si})$ dans cette zone de pH en ne tenant compte que de la R.P.

22. Tracer la courbe $\log(C_{Si})$ en fonction du pH .

V. Cinétique de la dissolution de la silice dans l'eau

La vitesse initiale V_0 de dissolution du verre de silice, mesurée ici pour des concentrations identiques, dépend de la température. On mesure :

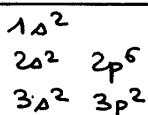
Température	25°C	50°C	100°C
$V_0 \text{ (g m}^{-2} \text{ jour}^{-1}\text{)}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	1,00

On suppose que la réaction obéit à la loi d'Arrhénius.

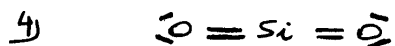
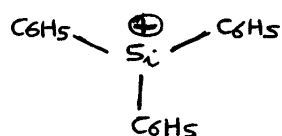
23. Rappeler la loi d'Arrhénius.

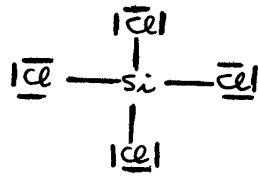
24. Proposer une méthode pour déterminer l'énergie d'activation en tenant compte des trois expériences.

25. Déterminer l'énergie d'activation.

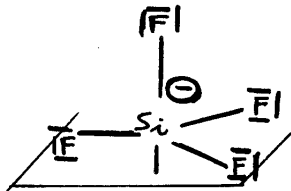
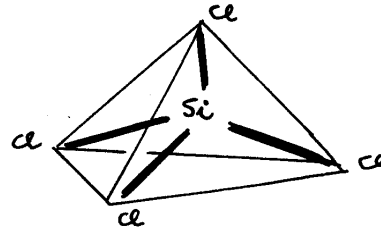
RéponsesSiliciumAtomistique1) Si $Z = 14$ 2) Il y a 4 électrons sur la dernière couche soit 4 électrons de valence- Le silicium établira 4 liaisons de covalence afin de satisfaire à la règle de l'octet en général.Donc valence principale : 43) Il appartient à la colonne 14 de la classification à 18 colonnes.
comme le carbone

s		d										p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
													C				
													Si				
													Ge				
													Sn				
													Pb				

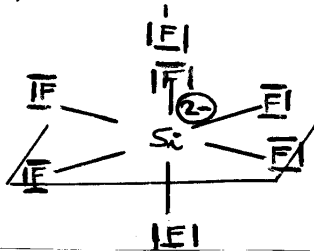
 AX_2E_0 linéaire AX_3E_0 trigonale ou triangulaire
(plane)



AX_4E_0 tétraédrique



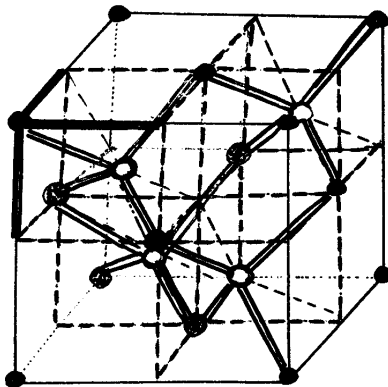
AX_5E_0 bipyramide
trigonale (base triangulaire)



AX_6E_0 octaédrique

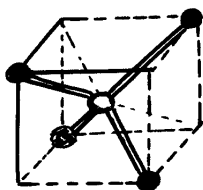
Cristallographie

5) Le carbone diamant possède la même structure.



○ : atome d'oxygène
dans site tétraédrique

== : liaisons entre Si



($1/8^e$ de maille)

6)

$$- \text{coordination Si/Si} : 4$$

- atome / maille :

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

$$\text{atome / maille } Z : 8$$

- rayon R_{Si}

$$\text{diagonale pour } \frac{1}{8}^e \text{ maille} : \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{1}{2} \text{ diagonale " " } \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

elle contient deux rayons

$$R_{Si} = \frac{a\sqrt{3}}{8}$$

$$- \text{compacté : } \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi R_{Si}^3}{a^3}$$

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$$

7)

$$\text{on donne : } M_{Si} = \frac{Z \frac{M_{Si}}{N}}{a^3}$$

$$\text{avec } M_{Si} = 28,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$Z = 8$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$M_{Si} = 2330 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\text{donc } a = \left(\frac{Z M_{Si}}{N M_{Si}} \right)^{1/3}$$

$$= \left(\frac{8 \times 28,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2330} \right)^{1/3}$$

$$a = 543 \text{ pm}$$

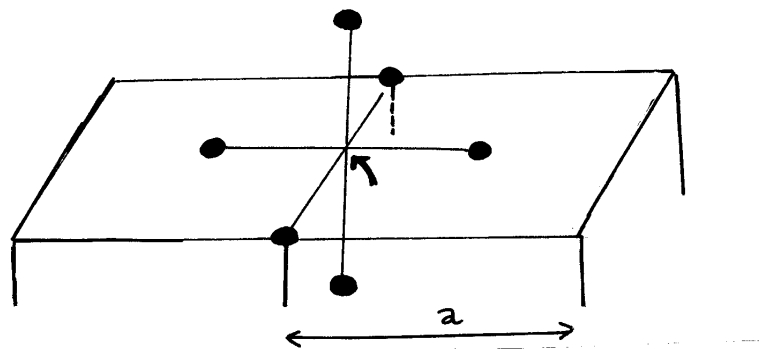
$$R_{Si} = \frac{a\sqrt{3}}{8}$$

$$R_{Si} = 118 \text{ pm}$$

- 8) rayons des lacunes tétraédriques :
 il reste quatre sites tétraédriques inutilisés
 (dont le rayon est le même que celui des sites utilisés)

$$\begin{aligned} R_T &= R_{Si} \\ &= 118 \text{ pm} \end{aligned}$$

rayons des lacunes octaédriques



on aura :

$$a = 2 R_{Si} + 2 R_o$$

$$\begin{aligned} R_o &= \frac{a}{2} - R_{Si} \\ &= R_{Si} \frac{4}{\sqrt{3}} - R_{Si} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_o &= R_{Si} \left(\frac{4}{\sqrt{3}} - 1 \right) \\ &= 154 \text{ pm} \end{aligned}$$

- 9) La structure du carborundum est la même que celle du silicium mais les quatre sites tétraédriques sont occupés par des C

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

$$Z_C = 4 \times 1 = 4$$

il y a autant de Si que de C d'où la formule

formule SiC

relation entre les rayons ($\frac{1}{2}$ diagonale d'un huitième de maille)

$$\frac{2\sqrt{3}}{4} = R_{Si} + R_C$$

Thermochimie

- 10) En divisant finement les matériaux solides intervenant dans le mélange réactionnel, on augmente la surface de contact entre eux, donc la vitesse de réaction

On utilise du graphite pour les électrodes parce que, même s'il réagit légèrement, cela ne polluera pas le mélange réactionnel puisque C est un des réactifs

- 11) L'approximation d'Ellingham consiste à utiliser une expression affine de l'enthalpie libre standard de réaction dans un intervalle de température (en l'absence de changement d'état)

Pour cela, on suppose

d'où

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = 0$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ \text{ constante}$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ \text{ constante}$$

et
$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

- 12) Pour (1) : $\text{Si}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SiO}_2(l)$

$$\Delta_r S^\circ_1 = -205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

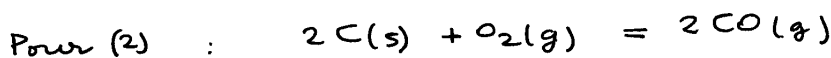
cf.

$$\sum U_{\text{gaz}} = -1$$

$$\text{ou } S^\circ_{\text{gaz}} \approx 200 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ \approx \sum U_{\text{gaz}} S^\circ_{\text{gaz}}$$

$\Delta_r S_1^\circ$ est donc négatif, de l'ordre de -200 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ (la pente vaut $-\Delta_r S_1^\circ$)



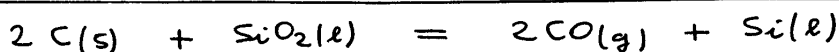
$$\Delta_r S_2^\circ = 179 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

cf $\boxed{\sum U_{\text{gaz}} = +1}$

$$\Delta_r S^\circ \approx \sum U_{\text{gaz}} S^\circ_{\text{gaz}}$$

$\Delta_r S_2^\circ$ est donc positif, de l'ordre de $+200$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ (la pente vaut $-\Delta_r S_2^\circ$)

13) (3) = (2) - (1)



$$\Delta_r G_3^\circ(T) = \Delta_r G_2^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)$$

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = 727 \cdot 10^3 - 384 T$$

J mol^{-1}

donc

$$\Delta_r H_3^\circ = 727 \cdot 10^3 > 0$$

J mol^{-1}

La réaction est donc endothermique

14) En ne considérant que (3)

(cf: (1) et (2) montrent qu'il y a présence aussi de $\text{O}_2(\text{g})$ mais sa pression sera négligeable)

→ les paramètres intensifs du problème sont $P (= P_{\text{CO}})$ et T

→ il y a une relation : $A_{\text{équilibre}} = 0$ (d'où la constante d'équilibre $K^\circ(T) = \dots$)

soit $2-1 = \boxed{1 \text{ paramètre intensif indépendant}}$
 ("variance" = 1)

On peut donc fixer librement, à l'équilibre chimique,

soit P, soit T (mais pas les deux)

15) Température d'inversion :

$$\Delta_r G_3^0(T_i) = 0$$

$$T_i = \frac{727 \cdot 10^3}{384}$$

$$T_i = 1893 \text{ K}$$

on fixe P

$$A = -(\Delta_r G_3^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0}\right)^2)$$

avec $P = P_0$

$$A = -\Delta_r G_3^0(T)$$

Pour effectuer la réaction, il faut $A > 0$ donc $\Delta_r G_3^0 < 0$
soit

$$T > T_i$$

Le sens de cette inégalité est conforme à la loi de Van't Hoff : si on augmente la température, la réaction se déplace dans le sens endothermique, donc ici vers la droite.

16) On diminue P ($P < P_0$)

$$A = -\Delta_r G_3^0(T) - 2RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Si P diminue, A augmente et la réaction recherchée est favorisée

Cette conclusion est conforme à la loi de Le Chatelier : si on augmente la pression, la réaction se déplace dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz.

Ici, on baisse la pression, la réaction se déplace vers la droite (2 moles de gaz formées)

17) A 1573 K, $\Delta_r G_3^0(T) = 690\,000 - 361 T$

$$\Delta_r G_3^0(1573\text{K}) = 122\,147 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A = -\Delta_r G_3^0 - 2RT \ln \frac{P}{P_0} > 0$$

si

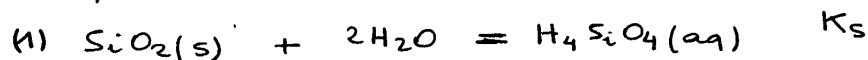
$$P < P_0 e^{-\frac{\Delta_r G_3^0}{2RT}}$$

A.N.

$$P < 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

Solubilité en fonction du pH

18) En ne tenant compte que de la réaction prépondérante suivante pour expliquer la solubilité :



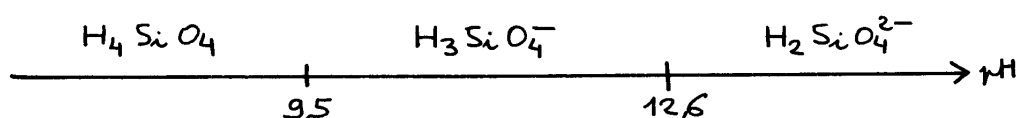
on a :

$$K_s = [\text{H}_4\text{SiO}_4] / c_0$$

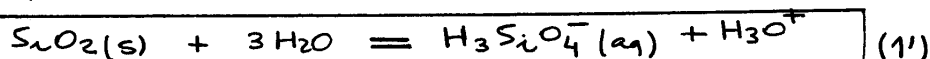
$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-2,7}$$

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

19) Diagramme de prédominance



20) (1') = (1) + (2)



donc

$$K'_1 = K_1 K_2$$

$$K'_1 = 10^{-12,2}$$

$$K'_1 = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \frac{K'_1}{h}$$

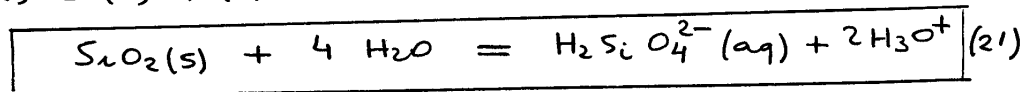
$$\log [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \text{pH} - \text{p}K'_1$$

$$\log [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \text{pH} - 12,2$$

↑
 C_{Si}

concentration en silicium dissous
(ici Si est dissous sous la forme H_3SiO_4^-
en négligeant les autres espèces)

21) $(2') = (1') + (3)$



donc

$$K'_2 = K'_1 K_3$$

$$\boxed{K'_2 = 10^{-24,8}}$$

$$K'_2 = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] h^2$$

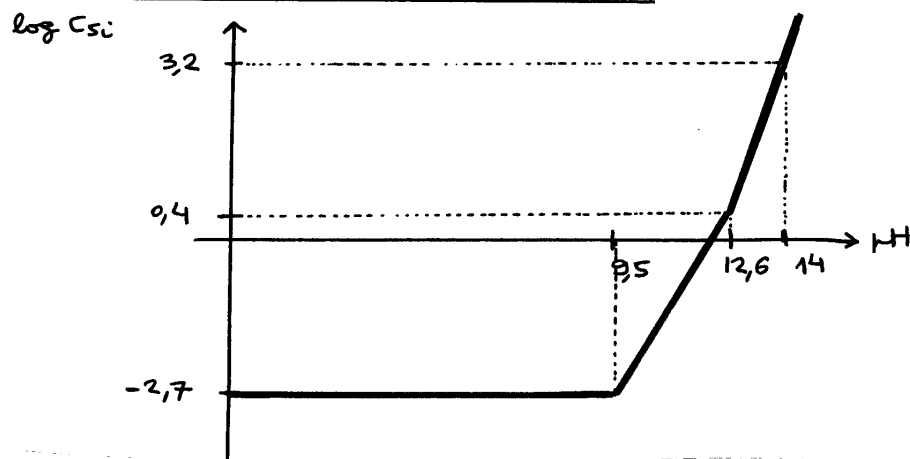
$$\log [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2\text{pH} - \text{p}K'_2$$

$$\boxed{\log [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2\text{pH} - 24,8}$$

↑
C_{Si} en ne tenant compte que de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$

22) finalement, en ne tenant compte que de la forme prédominante dans la zone de pH considérée :

$\text{pH} < 9,5$	$\log C_{\text{Si}} = -2,7$
$9,5 < \text{pH} < 12,6$	$\log C_{\text{Si}} = \text{pH} - 12,2$
$12,6 < \text{pH}$	$\log C_{\text{Si}} = 2\text{pH} - 24,8$



Cinétique de la dissolution

23) Loi d'Arrhénius

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

ou

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

24) Ici

$$v_0 = k []^P []^Q$$

↑ ↑
concentrations
initiales
(identiques pour
toutes les expériences)

$$v_0 = A e^{-\frac{E_a}{R} \frac{1}{T}}$$

$$\ln v_0 = a \left(\frac{1}{T} \right) + b$$

↑
 $-\frac{E_a}{R}$

On trace $\ln(v_0)$ en fonction de $\frac{1}{T}$

25)

$T(K)$	$(\text{g mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\frac{1}{T}$	$\ln v_0$
298	0,003	$3,36 \cdot 10^{-3}$	-5,809
323	0,030	$3,10 \cdot 10^{-3}$	-3,507
373	1,000	$2,68 \cdot 10^{-3}$	0

On fait la regression linéaire de $\ln(v_0)$ en fn de $\frac{1}{T}$

d'où $a = -8594$

$b = 23,1$

$E_a = -a \times R$

$E_a = 71,5 \text{ kJ mol}^{-1}$