

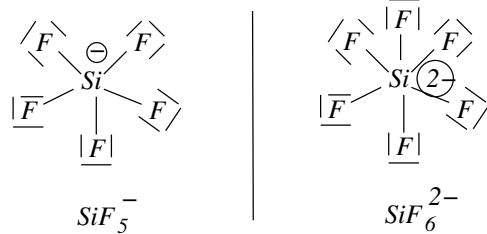
## Chimie. Sujet 1. Mines Ponts. PSI 2017

1. On applique les règles suivantes :

- Règle de Klechkowski : on remplit les couches par niveaux  $n+l$  croissants et à  $n$  croissants pour  $n+l$  fixé ;
- Règle de Pauli : on place au maximum deux électrons par case quantique avec des spins anti-parallèles ;
- Règle de Hund : dans une sous-couche partiellement remplie, on place le maximum d'électrons célibataires avec le spin parallèle.

Ce qui donne ici : Si :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , électrons célibataires de spins parallèles sur la sous-couche 3p. Il y a 4 électrons de valence.

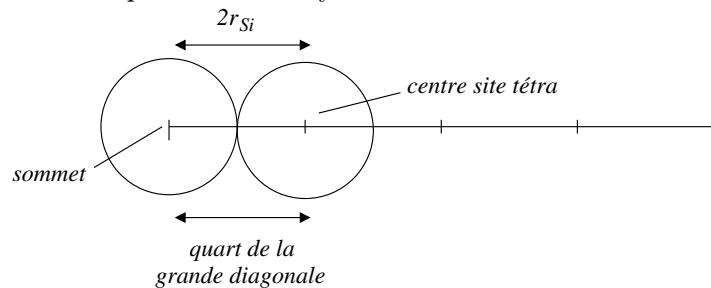
2. Le silicium apporte 4 électrons de valence et le fluor 7 électrons ; il y a donc  $4 + 5 \times 7 + 1 = 40$  électrons à répartir sur  $\text{SiF}_5^-$  (soit 20 doublets) et 48 électrons de valence sur  $\text{SiF}_6^{2-}$  (soit 24 doublets).



3. La coordinence  $n$  est le **nombre de plus proches voisins**, ici égale à 4 (environnement tétraédrique). Les huit sommets comptent pour  $1/8$ , les centres de face pour  $1/2$  et les sites tétraédriques sont complètement dans la maille, en conséquence pour la population :

$$\text{pop.} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1 \Rightarrow \boxed{\text{pop.} = 8}$$

4. La tangence s'effectue selon la grande diagonale du cube,  $1/4$  de la grande diagonale correspond à deux rayons de l'atome de silicium :



$$2r_{Si} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Leftrightarrow \boxed{a = \frac{8r_{Si}}{\sqrt{3}}}$$

Application numérique :

$$a = \frac{8 \times 118}{\sqrt{3}} \simeq \frac{8 \times 118 \times 4}{7} \Rightarrow \boxed{a = 5,4 \times 10^2 \text{ pm}}$$

5. La compacité  $\tau$  est la proportion du volume occupé :

$$\tau = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r_{Si}^3}{a^3} = 8 \times \frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{8}\right)^3 \Rightarrow \boxed{\tau = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = \frac{\pi \times 7}{16 \times 4} \Rightarrow \boxed{\tau = 34\%}$$

**La compacité est beaucoup plus faible que celle d'une structure compacte (74%),** ceci s'explique par le fait que la coordinence est de 4 quand la coordinence d'une structure compacte est de 12.

6. Composition des zones :

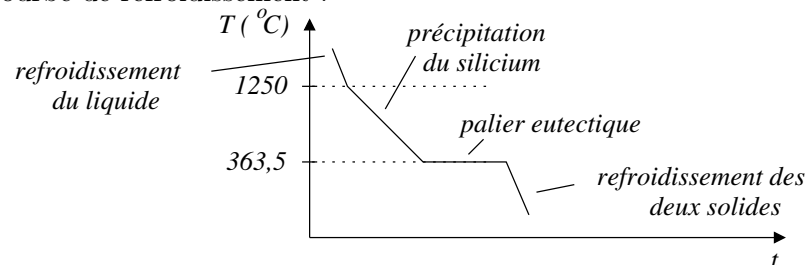
- **zone 1.** 2 phases solides :  $\text{Au}_{(s)}$  et  $\text{Si}_{(s)}$  ;
- **zone 2.** 2 phases : 1 phase liquide homogène  $\text{Au}_{(l)}$  +  $\text{Si}_{(l)}$  et 1 phase solide  $\text{Si}_{(s)}$  ;
- **zone 3.** 2 phases : 1 phase liquide homogène  $\text{Au}_{(l)}$  +  $\text{Si}_{(l)}$  et 1 phase solide  $\text{Au}_{(s)}$  ;
- **zone 4.** 1 phase liquide homogène  $\text{Au}_{(l)}$  +  $\text{Si}_{(l)}$ .

7. Calcul de la variance :

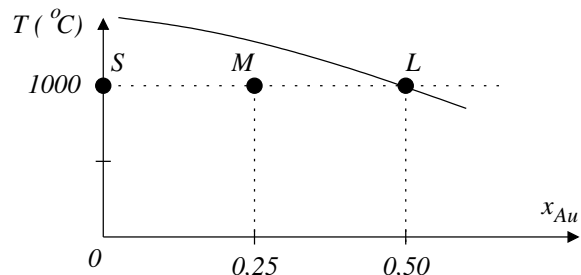
- **zone 1.** Il y a deux paramètres intensifs  $P$  et  $T$  et aucune relation entre ces paramètres, c'est à dire une variance  $\boxed{v = 2}$  et une variance particularisée  $\boxed{v' = 1}$  le diagramme étant isobare ;
- **zone 2.** Il y a quatre paramètres intensifs  $P, T$ , et les deux fractions molaires dans la phase liquide et deux relations entre ces paramètres ( $\sum_i x_i^l = 1$  et  $\mu(\text{Si}_{(l)}) = \mu(\text{Si}_{(s)})$ ) c'est à dire une variance  $\boxed{v = 2}$  et une variance particularisée  $\boxed{v' = 1}$  le diagramme étant isobare ;
- **zone 3.** idem zone 2 ;
- **zone 4.** Il y a quatre paramètres intensifs  $P, T$ , et les deux fractions molaires dans la phase liquide et une relation entre ces paramètres ( $\sum_i x_i^l = 1$ ) c'est à dire une variance  $\boxed{v = 3}$  et une variance particularisée  $\boxed{v' = 2}$  le diagramme étant isobare ;
- **point B.** Il y a quatre paramètres intensifs  $P, T$ , et les deux fractions molaires dans la phase liquide et trois relations entre ces paramètres

( $\sum_i x_i^l = 1$ ,  $\mu(Si_{(l)}) = \mu(Si_{(s)})$  et  $\mu(Au_{(l)}) = \mu(Au_{(s)})$ ) c'est à dire une variance  $v = 1$  et une variance particularisée  $v' = 0$  le diagramme étant isobare.

8. Courbe de refroidissement :



9. On applique le théorème des moments :



$$0,25 \times n_l = 0,25 \times n_s$$

**Les quantités de matière sont égales dans la phase solide et dans la phase liquide. La phase solide ne contient que du silicium solide. Avec  $x_{Au}^l = 0,50$ , la phase liquide est équimolaire en silicium et en or.**

10. Le palier apparaît pour la température de l'eutectique  $\theta = 363,5^\circ \text{C}$ .

À la fin de ce palier, le système est composé de silicium solide et d'un mélange liquide, l'application du théorème des moments conduit à :

$$0,50 \times n_s = (0,80 - 0,50) \times n_l \quad n_s = \frac{3n_l}{5}$$

Au sein de la phase liquide, les proportions molaires sont : 80% d'or et 20% de silicium, **composition du mélange eutectique.**

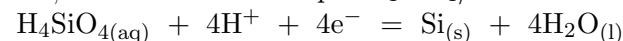
11. Le silicium solide est au degré d'oxydation nul, le silicium dans les autres entités est au degré d'oxydation IV.

Parmi les quatre espèces au degré d'oxydation IV,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  est le diacide présent dans le domaine le plus acide,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  l'espèce amphotère et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  la dibase dans le domaine le plus basique.

En conclusion :

domaine	5	6	7	8
espèce	Si	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$

12. La frontière 5/6 est associée au couple  $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{Si}$  de demi-équation :



C'est à dire, pour le potentiel d'électrode :

$$E = E^\circ(\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}/\text{Si}) + \frac{0,059}{4} \log([\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}][\text{H}^+]^4)$$

$$\Leftrightarrow E = E^\circ(\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}/\text{Si}) - 0,059\text{pH} + \frac{0,059}{4} \log(C_6)$$

On en déduit :

$$a = E^\circ(\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}/\text{Si}) = -0,951 \text{ V} \quad b = -0,059 \text{ V/pH} \quad c = \frac{0,059}{4} \approx 0,015 \text{ V}$$

13. En appliquant la relation précédente au point D ( $\text{pH} = 0$ ) :

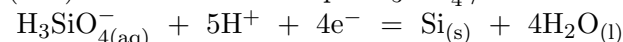
$$-0,996 = -0,951 + 0,015 \log(C_6) \Leftrightarrow \log(C_6) = \frac{-0,045}{0,015}$$

$$C_6 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

14. Pour un couple acide-base A/B, on a :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$  ; à la frontière,

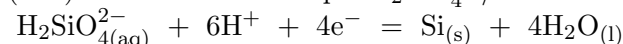
$$\text{on a } \text{pH} = \text{p}K_a, \text{ on en déduit : } \boxed{\text{p}K_{a1} = 9,8}, \boxed{\text{p}K_{a2} = 13,1}.$$

15. La droite (EF) est associée au couple  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{Si}$  de demi-équation :



$$\text{C'est à dire une pente : } -0,059 \times 5/4 \Rightarrow \boxed{-0,07 \text{ V/pH}}.$$

La droite (FG) est associée au couple  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}/\text{Si}$  de demi-équation :



$$\text{C'est à dire une pente : } -0,059 \times 6/4 \Rightarrow \boxed{-0,09 \text{ V/pH}}.$$

16. Pour la réaction considérée :

- $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) = -904 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{SiO}_2) - S_m^\circ(\text{Si}) - S_m^\circ(\text{O}_2) = -177 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $\Delta_r G^\circ = -904 \times 10^3 + 177 \times 298 = -8,5 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $\ln(K^\circ) = -\frac{-8,5 \times 10^5}{8,3 \times 298} \Rightarrow \boxed{\ln(K^\circ) = 344}$ , c'est à dire une **réaction totale.**

**La réaction est exothermique**, elle est défavorisée par une augmentation de la température, **la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température**.

17. Pour toute la suite, on fait l'hypothèse d'un **régime quasi-stationnaire**.

Au sein de la couche de  $\text{SiO}_2$ , en régime quasi-stationnaire et en l'absence d'apports en volume (la réaction a lieu à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), l'équation de conservation des particules s'écrit :

$$\text{div} \vec{j}_{O_2} + \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial j_{O_2}}{\partial x} = 0$$

Le vecteur densité de courant de  $O_2$  est donc uniforme au sein du matériau ; de plus la loi de Fick impose :

$$j_{O_2} = -D \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = j_0$$

La dérivée étant la même en tout point, on peut l'assimiler au taux d'accroissement :

$$j_{O_2} = -D \frac{C_i - C_0}{x}$$

Le dioxygène n'étant pas absorbé à l'interface  $O_2/\text{SiO}_2$ , il y a nécessairement continuité du vecteur courant, ce qui impose finalement :

$$j_1 = \frac{D(C_0 - C_i)}{x}$$

18. Le vecteur courant étant uniforme au sein de la couche de  $\text{SiO}_2$ , on a, par continuité, aux limites :

$$j_2 = j_1 \Leftrightarrow \frac{D(C_0 - C_i)}{x} = kC_i \Leftrightarrow C_i = \frac{DC_0}{D + kx}$$

Et finalement :  $j_1 = \frac{kDC_0}{D + kx}$

19. D'après l'équation de réaction, chaque molécule de  $O_2$  forme une entité  $\text{SiO}_2$ .

Pendant  $dt$ , la couche de  $\text{SiO}_2$  augmente d'une épaisseur  $dx$ , il y a donc formation de  $N S dx$  entités de  $\text{SiO}_2$  avec  $S$  la surface de la couche.

Ces entités sont formées grâce à un apport équivalent de molécules de  $O_2$  *via* le vecteur courant, c'est à dire :

$$j_1 S dt = N S dx \Leftrightarrow j_1 = N \frac{dx}{dt}$$

20. En combinant les deux derniers résultats, on obtient :

$$\frac{DkC_0}{D + kx} = N \frac{dx}{dt} \Leftrightarrow \frac{DkC_0}{N} dt = (D + kx) dx$$

C'est à dire, en supposant une couche d'épaisseur nulle à l'instant initial :

$$t = \frac{N}{DkC_0} \left( Dx + k \frac{x^2}{2} \right)$$

21. Aux temps courts (et « faible » épaisseur), le terme de premier degré en  $x$  l'emporte et  $x \simeq \frac{kC_0}{N} \times t$  ; la croissance est linéaire avec le temps et limitée par la constante de vitesse  $k$ . Le coefficient  $D$  n'intervient pas, la diffusion n'est pas le processus limitant, ce qui semble logique, le dioxygène ne devant traverser qu'une couche de très « faible » épaisseur.

Aux temps longs (et « forte » épaisseur), le terme de degré 2 l'emporte et  $x = \sqrt{\frac{2DC_0t}{N}}$ . On reconnaît un **processus typique d'un phénomène de diffusion**, la constante de vitesse n'apparaît plus. Aux temps longs, le processus est donc limité par le processus de diffusion au sein de la couche de  $\text{SiO}_2$  déjà formée.

22. Par analogie avec le phénomène de passivation en corrosion humide et compte tenu de la question précédente, on peut imaginer que la formation d'une couche solide ralentit le phénomène d'oxydation, **la réaction 2 est donc associée à l'oxydation passive**.

23. Plusieurs paramètres vont influencer le régime d'oxydation observé. On peut écrire les quotients de réaction des deux réactions :

$$Q_1 = \frac{n_{CO} n_{SiO}}{n_{O_2} n_{tot,g}} \frac{P_{tot}}{P^o} \quad \text{et} \quad Q_2 = \frac{n_{CO} n_{tot,g}^{1/2}}{n_{O_2}^{3/2}} \frac{P_o}{P_{tot}}$$

- **la pression** : une augmentation de pression favorisera la réaction (2) (diminution de la quantité de matière gazeuse dans le sens direct) et sera défavorable pour la réaction (1) (augmentation de la quantité de matière gazeuse dans le sens direct) ; on peut aussi le vérifier à l'aide des quotients de réaction, ainsi pour la réaction (2), une augmentation de la pression entraîne une baisse du quotient de réaction, le retour à l'équilibre nécessite alors une réaction dans le sens direct ;
- **la température** : il faudrait connaître le signe des enthalpies standard de réaction pour se prononcer en appliquant la relation de Van't Hoff ;
- **la quantité de  $O_2$**  : pour la réaction (1), une augmentation de la quantité de  $O_2$  entraîne une diminution du quotient de réaction et donc une réaction dans le sens direct qui favorise la réaction ; pour la réaction (2) il est plus difficile de conclure rapidement car deux effets s'opposent avec

la présence de  $n_{tot,g}$  au numérateur.

24. Les réactions d'oxydation nécessitent l'arrivée de  $O_2$  au niveau du carbure de silicium, et l'évacuation de l'oxyde de carbone.

