- dans les calculs de la partie « Chimie », les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les liquides sont supposés non miscibles ;
- **le document-réponse, pour chacune des parties « Physique » et « Chimie », devra être complété (resto/verso) puis remis avec la copie.**

Correcteur : Stéphane Cortot, PCSI Janson de Sailly (Paris), stephctcom-mail@yahoo.fr

Commentaires généraux :
Le sujet s'intéresse à la silice et aux dépôts en phase vapeur pour la réalisation de fibres optiques. Les questions restent dans l'ensemble classiques et sont conformes au programme. Les sujets abordés sont la cristallographie (les structures sont rappelées), la thermodynamique (grandeurs de réaction, critère d'évolution, déplacement d'équilibre avec T) et la cinétique (détermination d'une constante cinétique à partir d'un tableau de valeurs).

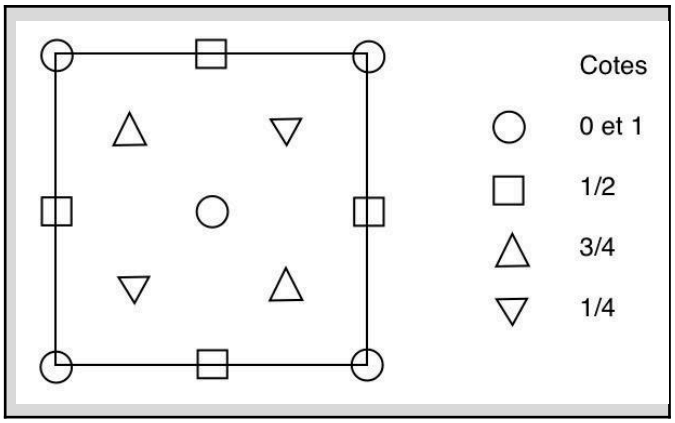
G7. Exprimer puis calculer la masse volumique de la cristobalite ρ_{Si_2O}.

Pauling a montré que l'ionicité (ou pourcentage ionique) I_{AB} d'une liaison peut s'exprimer en

G / STRUCTURE DE LA CRISTOBALITE ($\beta - SiO_2$)

Structure du silicium

G1. Maille du silicium en projection cotée :



G2. La population de la maille est de $8\times\frac{1}{8} + 6\times\frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes par maille. Chaque atome a quatre plus proches voisins (sites tétraédriques) :

Il y a 8 atomes Si par maille, en coordinence 4.

G3. La distance la plus courte entre deux noyaux est le quart de la grande diagonale du cube :

$$d_{Si-Si} = \frac{a_{(Si)}\sqrt{3}}{4} = 235\ pm$$

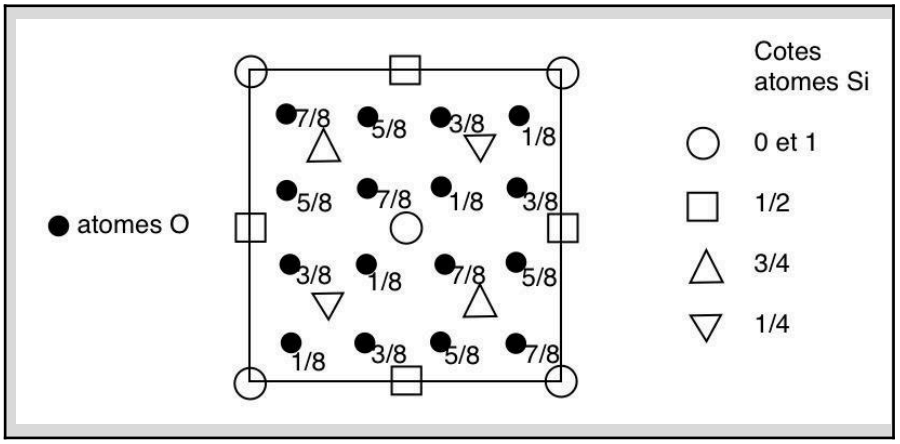
Par définition, le rayon expérimental d'un atome est la demi-distance entre atomes les plus proches, donc :

$$R_{(Si)} = \frac{d_{Si-Si}}{2} = 118\ pm$$

Structure de la cristobalite

G4. La cristobalite est un assemblage de tétraèdres SiO_4 liés par les sommets, centrés sur les positions de la structure diamant.

G5. Maille de la cristobalite en projection cotée :



G6. On ajoute 16 atomes O dans la maille aux 8 atomes de Si déjà comptés à la question G2. Chaque atome O est en coordinence 2 (au milieu d'un segment $Si - Si$) et chaque atome Si est en coordinence 4 (centre d'un tétraèdre).
Le nombre de motifs par maille est en principe de 4, car c'est une maille quadruple (réseau CFC), avec deux atomes Si et quatre atomes O dans le motif. Mais l'énoncé attend peut-être la réponse : 8 motifs « formulaires » SiO_2 par maille.

Coordinence : 2 pour O ; 4 pour Si
Population : 8 atomes Si et 16 atomes O par maille
8 motifs « formulaires » SiO_2 par maille

G7. Masse volumique de la cristobalite :

$$\rho_{SiO_2} = \frac{8M(Si)+16M(O)}{N_a \times a^3_{(\beta-SiO_2)}} = 2,30\ g\cdot cm^{-3}$$

G8. On applique la formule proposée :

$$I_{SiO} = 1 - \exp exp\left(-\frac{(3,5-1,8)^2}{4}\right) = 0,51 = 51\%$$

La liaison chimique entre Si et O est intermédiaire entre ionique et covalente.

H / ÉLABORATION DE SILICE ULTRAPURE

Fabrication du tétrachlorure de silicium

H1. On applique la loi de Hess à 298 K à cette réaction [2] :

$$\Delta_r H^\circ_2 = \Delta_f H^\circ\left(SiCl_{4(g)}\right) + \Delta_f H^\circ\left(O_{2(g)}\right) - \Delta_f H^\circ\left(SiO_{2(s)}\right) - 2\Delta_f H^\circ\left(Cl_{2(g)}\right)$$
$$= +\ 253\ kJ\cdot mol^{-1}$$

On calcule l'entropie standard de réaction à 298 K à partir des entropies molaires standard :

$$\Delta_r S°_2 = S°\left(SiCl_{4(g)}\right) + S°\left(O_{2(g)}\right) - S°\left(SiO_{2(s)}\right) - 2S°\left(Cl_{2(g)}\right) = +\ 48,2\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

Par application de l'approximation d'Ellingham, ces grandeurs dépendent peu de la température, on peut donc considérer qu'elles ont toujours la même valeur à $1100\ K$:

$$\text{À } T = 1100\ K :$$
$$\Delta_r H°_2 = +\ 253\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$
$$\Delta_r S°_2 = +\ 48,2\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$
$$\Delta_r G°_2 = \Delta_r H°_2 - T\Delta_r S°_2 = +\ 200\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

H2. Le quotient réactionnel vaut :

$$Q = \frac{p\left(SiCl_4\right)p\left(O_2\right)}{p\left(Cl_2\right)^2} = 0,25$$

D'où l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G_2 = \Delta_r G°_2 + RT \ln ln\ Q = +\ 187\ kJ{\cdot}mol^{-1} > 0$$

Le sens d'évolution spontané de cette réaction seule est le sens indirect (dépôt de $SiO_{2(s)}$ et non pas sa transformation en $SiCl_{4(g)}$).

H3. L'enthalpie libre standard de la réaction [3] se calcule avec la formule donnée, à $T = 1100\ K$:

$$\Delta_r G°_3 = -\ 418\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Le quotient réactionnel vaut :

$$Q = \frac{p(CO)^2}{p\left(O_2\right)p°} = 0,8$$

D'où l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G°_3 + RT \ln ln\ Q = -\ 420\ kJ{\cdot}mo$$

H4. Lorsque la réaction [2] est seule, elle ne peut pas évoluer dans le sens direct ($\Delta_r G_2 > 0$).

En revanche, si elle est **couplée** à la réaction [3], dont $\Delta_r G_3 < 0$, cela devient possible, puisque si la réaction [2] produit $d\xi$ de dioxygène et que la réaction [3] les consomme, on a alors :

$$\Delta_r G_2 d\xi + \Delta_r G_3 d\xi = d\xi\left(\Delta_r G_2 + \Delta_r G_3\right) < 0 \textbf{ car } \left|\Delta_r G_3\right| > \left|\Delta_r G_2\right|$$

La réaction [1] est la somme des réactions [2] et [3], elle rend donc compte de ce phénomène de couplage.

L'enthalpie standard de la réaction [1] est :

$$\Delta_r H°_1 = \Delta_r H°_2 + \Delta_r H°_3 = (+\ 253\ -\ 221)\ kJ{\cdot}mol^{-1} = +\ 33\ kJ{\cdot}mol^{-1} > 0$$

La réaction est donc endothermique. Selon la loi de Van't Hoff :

Une élévation de température déplacerait l'équilibre [1] dans le sens direct.

Le carbone joue le rôle de réducteur : par couplage des réactions [2] et [3], il « capte » l'oxygène présent dans la silice. Sa transformation en CO est de plus très exothermique, ce qui compense en grande partie le caractère très endothermique de la réaction [2]. Un léger apport supplémentaire de carbone et d'oxygène permet sans doute à la réaction [3] de maintenir la température à $1100\ K$.

Oxydation du tétrachlorure de silicium en silice ultra pure

H5. La réaction [4] est l'opposée de la réaction [2]. On peut donc calculer :

$$\Delta_r G°_4(1800\ K) = -\ \Delta_r G°_2(1800\ K) = -\left(\Delta_r H°_2 - T\Delta_r S°_2\right) = -\ 166\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

D'où la constante d'équilibre de la réaction [4] :

$$K°_4(1800\ K) = \exp exp\left(-\frac{\Delta_r G°_4}{RT}\right) \approx 7{\cdot}10^4 \gg 1$$

La réaction (4) est donc a priori quasi-totale (elle conduit à l'équilibre à une pression partielle très faible de $SiCl_4$ s'il est limitant). *Mais elle ne peut pas être rigoureusement totale car les réactifs sont des gaz en mélange.*

H6. Par bilan de matière de la réaction [4], pour un volume donné de gaz passé dans la zone de réaction :

$$\boxed{\left[SiCl_4\right] = \left[SiCl_4\right]_0 - \frac{\left[Cl_2\right]}{2}}$$

H7. Par définition de la vitesse de réaction, pour un volume V donné de gaz situé dans la zone de réaction :

$$v_R = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d\left[SiCl_4\right]}{dt}$$

Comme la cinétique est du premier ordre, on a l'équation différentielle :

$$-\frac{d\left[SiCl_4\right]}{dt} = k\left[SiCl_4\right]$$

… qui s'intègre en :

$$\boxed{\left[SiCl_4\right] = \left[SiCl_4\right]_0 \exp exp\ (-}$$

H8. D'après les deux questions précédentes :

$$\left[SiCl_4\right]_0 - \frac{\left[Cl_2\right]}{2} = \left[SiCl_4\right]_0 \exp exp\ (-\ kt)$$

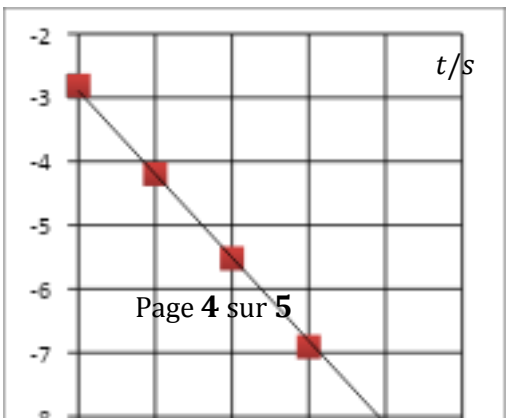
On linéarise par passage au logarithme :

$$\ln ln\left(\left[SiCl_4\right]_0 - \frac{\left[Cl_2\right]}{2}\right) = \ln ln\left[SiCl_4\right]_0 - kt$$

Ainsi, en portant sur un graphe $\ln ln\left(\left[SiCl_4\right]_0 - \frac{\left[Cl_2\right]}{2}\right)$ en fonction du temps, on doit obtenir des points alignés. Le coefficient directeur de la droite obtenue par régression linéaire donnera alors une estimation de $-k$.

Le document-réponse semble porter t en ordonnée. Mais l'axe des abscisses est gradué à l'envers !. Il semble plus judicieux de le pivoter et d'inverser le sens de l'axe des ln*, on obtient alors :*

$\ln ln\left(\left[SiCl_4\right]_0 - \frac{\left[Cl_2\right]}{2}\right)$



L'alignement des points, ainsi que le coefficient de corrélation, semblent satisfaisants, ce qui permet de proposer deux chiffres significatifs pour la constante cinétique, opposée du coefficient directeur :

$$\boxed{k \approx 6,5\ s^{-1}}$$

H9. Le temps de passage d'une tranche de gaz dans la zone chaude est de :

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{2,5\ cm}{3,0\ cm \cdot s^{-1}} = 0,83\ s$$

Le rendement de la conversion est donc de :

$$r_{Ox} = \frac{\left[SiCl_4\right]_0 - \left[SiCl_4\right]}{\left[SiCl_4\right]_0} = 1 - \exp exp\,(-\,k\tau) = 0,995$$

Le rendement de l'opération est de 99,5%.

H10. On peut imaginer incorporer du chlorure de germanium $GeCl_4$ dans le mélange $SiCl_4/O_2$, puis faire un dépôt de silice dopée en germanium tout le long du tube en déplaçant le chalumeau. On peut alors renouveler l'opération de nombreuses fois en changeant la quantité de $GeCl_4$ dans le gaz. On obtiendra ainsi des couches concentriques avec des richesses en germanium variables, et donc une fibre à gradient d'indice…