

SESSION DE 1999

Filière PC

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'utilisation des calculatrices est autorisée

Toutes les données numériques utiles se trouvent en annexe à la fin de l'énoncé

A propos du silicium.

Le silicium est après l'oxygène l'élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le rencontre sous forme de silicates ou de silice essentiellement.

L'élément et le semi-métal

L'élément

1.1. Ecrire la configuration électronique du silicium de numéro atomique $Z = 14$. A quelle colonne appartient-il ?

1.2. La comparaison du silicium et du carbone se traduit par :

Rayon covalent (nm) Energie d'ionisation (eV) Electronégativité (Pauling) C 0,077 11,262,5 Si 0,1178,151,9

Définir et commenter ces valeurs.

Retrouver l'énergie de première ionisation du silicium dans le modèle de Slater (cf. annexe).

Pourquoi cet écart ?

1.3. Le silicium existe à l'état naturel sous les trois formes :

INCORPORER Equation.3 .

Estimer la masse molaire atomique de l'élément Si.

Le semi-métal

- 1.4. Le silicium possède une structure cristalline analogue à celle du carbone diamant, la distance de deux atomes au contact étant de 0,234 nm.

Décrire cette structure puis calculer sa compacité et sa masse volumique.

- 1.5. Le silicium est un semi-conducteur métallique alors que le diamant est un isolant.

En donner une interprétation simple.

A 300 K la mobilité des trous est de $\mu^+ = 0,05 \text{ uSI}$; celle des électrons est égale à $\mu^- = -0,13 \text{ uSI}$. La résistivité du silicium pur est égale à $\rho = 2650 \text{ INCORPORER Equation.3.m}$.

En déduire les nombres de porteurs de charge par unité de volume n^+ et n^- puis le pourcentage d'atomes de silicium ionisés. Commenter.

Préparation du silicium. Purification

Métallurgie

Le minerai est la silice (SiO_2) sous forme de quartz INCORPORER Equation.3 et le réducteur utilisé le coke (C).

- 2.1. Ecrire les réactions de formation des oxydes SiO_2/Si et CO/C relatives à une demi-mole de dioxygène. Calculer leur enthalpie libre standard en sachant que SiO_2 , Si et C restent à l'état condensé entre 0°C et 2000°C .

- 2.2. Représenter le diagramme d'Ellingham INCORPORER Equation.3(T) = $f(T)$ pour ces deux couples. Ecrire la réaction de préparation du silicium (R) et déduire sa température d'inversion T_i .

- 2.3. Justifier que (R) est favorisée par une température élevée. Dans l'industrie, on fixe pourtant la température à 1700°C . Pourquoi ?

- 2.4. On

peut opérer à température plus basse mais en faisant le vide dans le four.

A 1300°C , calculer la constante K° de (R). Commenter.

En déduire la pression partielle maximale que l'on peut tolérer dans le four pour que (R) soit totale dans le sens direct ? Comment y parvient-on ?

Purification du silicium

Le silicium métallurgique est obtenu pur à 98 %. Un premier traitement conduit à du silicium chimique pur à 99,9 %. Mais la pureté nécessaire en électronique doit être bien plus grande (pureté de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9}). On l'obtient par la technique de la zone flottante (FZ) dont nous allons donner une modélisation.

- 2.5. Considérons une solution binaire solide (Si , Y), Y représentant une impureté. Vu la quantité de Y dans le silicium chimique, la solution (Si , Y) est toujours très diluée en Y : le silicium a donc un comportement idéal.

Donner l'allure du diagramme isobare $T = f(\text{INCORPORER Equation.3})$, d'un binaire liquide - solide (Si , Y) en supposant ce mélange idéal à l'état liquide comme à l'état solide. On suppose en outre Y plus fusible que le silicium (cas usuel). Attribuer les domaines et nommer les courbes.

N.B. : INCORPORER Equation.3 représentent les titres molaires des phases liquide et solide en Y .

Agrandir la partie utile du diagramme ($x_Y(0)$) en assimilant les portions de courbes à des segments de droite de pente INCORPORER Equation.3l et INCORPORER Equation.3s.

Démontrer que pour un mélange quelconque, à toute température :

INCORPORER Equation.3 (coefficient de partage).

Comparer K à l'unité.

Un barreau de silicium chimique est fixé verticalement. Par chauffage par induction, on crée une zone fondue flottante (ZF) maintenue par capillarité à l'une de ses extrémités. Le lent déplacement du système de chauffage permet le déplacement de ZF de l'une à l'autre extrémité avec recristallisation en continu du barreau. La ZF s'enrichit en impureté jusqu'à saturation tandis que la zone qui recristallise se purifie.

Plusieurs passages successifs permettent d'accumuler les impuretés en bout du barreau et de le couper (Le nombre de passages nécessaire est d'autant plus grand que K est grand).

En vous servant du diagramme précédent, justifier brièvement cette purification.

3. Propriétés redox.

On donne à 298 K, en solution aqueuse, les potentiels standard redox de divers couples (cf annexe) faisant intervenir uniquement $\text{SiO}_2(\text{S})$, $\text{SiO}(\text{S})$ et $\text{Si}(\text{S})$.

3.1. On se propose d'établir le diagramme potentiel standard apparent en fonction du pH.

On rappelle que toute espèce a une activité égale à l'unité, à l'exception de H_3O^+ .

Préciser les divers nombres d'oxydation des corps étudiés.

Ecrire les demi-équations redox en milieu acide et déduire les expressions INCORPORER Equation.3= fi (pH).

Tracer un diagramme et conclure quant à la stabilité ou la dismutation de l'hypothétique " SiO ". En déduire le diagramme définitif.

En pratique, le silicium ne réagit pas en présence de dioxygène, d'eau ou des acides usuels. Quelle raison voyez-vous ?

3.2. Le silicium est seulement attaqué par l'acide fluorhydrique HF pour conduire à l'hexafluorure de silicium INCORPORER Equation.3et du dihydrogène.

Donner une structure de Lewis puis la géométrie selon Gillespie d'un tel édifice.

Ecrire l'équation redox d'oxydation du silicium par HF (à pH 0), et calculer sa constante d'équilibre.

4. Propriétés organiques.

Les principaux composés sont les silanes (SiH_{2n+2}), les halogénosilanes tels R_3SiCl , les silanols tels R_3SiOH , que l'on peut rapprocher en structure et réactivité des alcanes, halogénoalcanes ou alcools. Par contre il n'existe pas d'équivalent des alcènes, aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques, car le silicium ne forme pas de liaisons pi.

4.1. Comparons l'action des nucléophiles sur les halogénoalcanes et les halogénosilanes.

a) Donner l'équation bilan puis le mécanisme de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane.

En déduire l'équation bilan traduisant le passage d'un chlorosilane à un silanol.

b) Les halogénosilanes sont plus réactifs que les halogénoalcanes vis à vis des nucléophiles.

. Pourquoi ? En déduire la régiosélectivité de l'attaque (mole à mole) du chlorure d'éthyle magnésium sur un dichlorosilane : $\text{CH}_3\text{-CHCl-SiHCl-CH}_3$.

4.2. Comparons la déshydratation intra ou intermoléculaire des alcools ou des silanols.

Rappeler les conditions opératoires de déshydratation d'un alcool. Proposer un mécanisme sur l'exemple de l'éthanol. Montrer qu'à côté de l'alcène attendu peut se former un étheroxyde. Quel paramètre permet de contrôler la réaction ?

b) Les silanols sont instables en milieu acide et donnent par condensation des siloxanes (équivalents des étheroxydes). Expliquer le passage de R_3SiOH à $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ en milieu H_2SO_4 .

4.3 Application: synthèse des silicones.

On utilise la chaîne de synthèse suivante qui reprend les réactions précédentes: on part d'un dihalogénosilane R_2SiCl_2 (A) qui est hydrolysé en silanediol (B), dont la condensation de deux molécules conduit au dimère (C), cette réaction étant la réaction de base de polymérisation. a) Ecrire les

diverses équations bilan, et déduire la formule d'un silicone linéaire.

b) Les polymères silicones linéaires sont des liquides visqueux très stables thermiquement et inertes chimiquement. Citer quelques uns de leurs applications ?

Annexe

. Règles de Slater.

$E_i = -13,6 \text{ INCORPORER Equation.3(en eV)}$ avec Z^* numéro atomique effectif.

L'écran exercé sur un électron de type (ns)-(np) :

par un autre électron (ns)-(np) est de 0,35 ;

par un électron de la couche $(n - 1)$ est de 0,85 ;
par un électron des couches INCORPORER Equation.3 $(n - 2)$ est de 1 .

. Thermochimie.

Enthalpie standard de formation et entropie molaire standard à 25°C.

$O_2(g)C(s)CO(g)Si(s)SiO_2(s)$ INCORPORER Equation.300- 110,50- 910,9kJ.
mol-1S°m2055,7197,618,841,8J.K-1.mol-1

. Potentiels standard redox $E^\circ(V)$.

$SiO_2(S) / SiO(S)$: INCORPORER Equation.3 ; $SiO(S) / Si(S)$: INCORPORER Equation.3 ;
 Si INCORPORER Equation.3(S) : INCORPORER Equation.3 .

Remarque : HF est un acide faible de $pK_a = 3,2$.

. Constantes physiques.

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$; $R = 8,314 J.K^{-1} .mol^{-1}$
 $NA = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$; INCORPORER Equation.3V à 25°C.
