

filière PT banque A 2002

I.1. Si : $[\text{Ne}]3s^23p^2$. Il est dans la colonne 14 sous le carbone. La chimie du carbone et la chimie du silicium présentent des analogies, au moins dans la structure (tétravalence) des composés qui existent (l'analogie de réactivité des composés carbonés et silicés est beaucoup plus discutable).

I.2.a. Des isotopes sont des atomes d'un même élément, qui diffèrent par le nombre de neutrons dans le noyau. Le silicium possède 14 protons, les isotopes 28, 29 et 30 possèdent respectivement 14, 15 et 16 neutrons.

I.2.b. Soit x , y et z les proportions de ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si . On a

$$x + y = 0,97$$

$$y + z = 0,077$$

$$x + y + z = 1$$

ce qui conduit à $x = 0,923$; $y = 0,047$; $z = 0,03$.

I.2.c. $M(\text{Si}) = x M(^{28}\text{Si}) + y M(^{29}\text{Si}) + z M(^{30}\text{Si}) \approx 28,11 \text{ g.mol}^{-1}$.

Remarque : dans *Les éléments chimiques* de John Emsley, $x = 92,23\%$, $y = 4,67\%$, $z = 3,10\%$ et $M = 28,0855 \text{ g.mol}^{-1}$.

II.1.a. (1) : $\text{SiO}_{2(s)} + 2\text{C}_{(s)} = 2\text{CO}_{(g)} + \text{Si}_{(s)}$

II.1.b.a. La réduction ne peut avoir lieu que si SiO_2 et C ont des domaines de stabilité disjoints ; alors $\Delta_r G^\circ < 0$. Il faut être à une température pour laquelle la courbe du couple CO/C soit au-dessous de celle du couple SiO_2/Si . D'après le diagramme, cela est possible pour $T > 1650^\circ\text{C} > T_f(\text{Si}) = 1410^\circ\text{C}$.

II.1.b.β. La réduction est possible pour des températures raisonnables ; elle produit du CO qui est facilement séparé du milieu réactionnel car c'est un gaz, le silicium est liquide alors que la silice et le carbone sont solides, ce qui facilite la séparation. Il faut cependant rester à $T < T_f(\text{SiO}_2) = 1727^\circ\text{C}$; la marge de manœuvre n'est pas très grande.

II.1.b.γ. On suppose que $\Delta_r S^\circ$ ne varie pas avec la température tant qu'il n'y a pas de changement d'état.

II.1.b.δ. Graphiquement $T > 1650^\circ\text{C}$.

D'après l'approximation d'Ellingham, tant que $T < 1410^\circ\text{C}$,

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_{(298\text{K})}^\circ = 2\Delta_f H_{\text{CO}_{(g)}}^\circ - \Delta_f H_{\text{SiO}_{2(s)}}^\circ = 689,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = \Delta_r S_{(298\text{K})}^\circ = 2S_{\text{CO}_{(g)}}^\circ + S_{\text{Si}_{(s)}}^\circ - S_{\text{SiO}_{2(s)}}^\circ - 2S_{\text{C}_{(s)}}^\circ = 361,3 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Au-dessus de 1410°C , il faut prendre en compte la fusion du silicium :

(a) : $\text{SiO}_{2(s)} + 2\text{C}_{(s)} = 2\text{CO}_{(g)} + \text{Si}_{(\text{liq})}$

$$\Delta_r H_a^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Si}}^\circ = 735,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_a^\circ = \Delta_r S_1^\circ + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Si}}^\circ}{T_{\text{fus}}} = 388,6 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Donc, au-dessus de 1410°C ,

$$\Delta_r G_a^\circ = 735,2 - 0,3886 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_a^\circ < 0 \Rightarrow T > 1892 \text{ K} \approx 1620^\circ\text{C}$$

C'est la température d'inversion.

II.1.b.ε. D'après le diagramme, on peut réduire SiO_2 par Al à toute température. L'inconvénient est le coût de l'aluminium.

II.1.c.a. On a 4 constituants reliés par une relation, dans 4 phases, donc

$$v = c - R + 2 - \phi = 4 - 1 + 2 - 4 = 1$$

A température donnée, le système est entièrement déterminé (en particulier la pression) ; l'expérimentateur ne peut donc pas imposer d'autres paramètres. Inversement, imposer la pression impose la température de l'équilibre.

$$\Pi = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_0^2}$$

II.1.c.β. avec $P_0 = 1 \text{ bar}$.

II.1.c.γ. A l'équilibre,

$$\Pi = K^\circ \Rightarrow (P_{\text{CO}})_e = \sqrt{K^\circ P_0} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{\Pi} = 2RT \ln \frac{(P_{\text{CO}})_e}{P_{\text{CO}}}$$

II.1.c.δ.

II.1.c.e. Si on fait le vide, $P_{CO} \rightarrow 0$ et $A \gg 0$. Le système évolue donc dans le sens de la formation de CO et Si. On peut donc rompre l'équilibre en faisant le vide dans le four. Le silicium est obtenu solide à cette température.

II.2.a.α.β. Voir cours.

II.2.a.γ. $\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H_{SiCl_4(g)}^0 = -657,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_2^0 = S_{SiCl_4(g)}^0 - 2S_{Cl_2(g)}^0 - S_{Si(s)}^0 = -47,3 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

II.2.a.δ. Le nombre de moles de gaz diminue au cours de la réaction, donc le désordre diminue et l'entropie diminue.

II.2.b. Par distillation fractionnée.

II.2.c. $SiCl_4$ et H_2 ont des domaines disjoints pour $T > 1700 \text{ K}$ environ. Il faut opérer au-dessus de cette température.

III.1.a. $d\mu = V_m dP - S_m dT$

III.1.b. $d\mu_{(g)} = V_{m(g)} dP - S_{m(g)} dT$

$$d\mu_{(g)} = V_{m(g)} dP - S_{m(g)} dT$$

III.1.c. A (T, P_e)

$$\mu_{(g)} = \mu_{(+)}$$

A (T + dT, $P_e + dP_e$)

$$\mu_{(g)} + d\mu_{(g)} = \mu_{(+)} + d\mu_{(+)} \Rightarrow d\mu_{(g)} = d\mu_{(+)}$$

III.1.d.α. D'après la formule précédente :

$$V_{m(g)} dP_e - S_{m(g)} dT = V_{m(g)} dP_e - S_{m(g)} dT \Rightarrow (S_{m(g)} - S_{m(g)}) dT = (V_{m(g)} - V_{m(g)}) dP_e$$

$$\frac{L_m}{T} dT = (V_{m(g)} - V_{m(g)}) dP_e \Rightarrow L_m = T (V_{m(g)} - V_{m(g)}) \frac{dP_e}{dT}$$

III.1.d.β. En faisant les approximations proposées :

$$L_m \approx T V_{m(g)} \frac{dP_e}{dT} = \frac{RT^2}{P_e} \frac{dP_e}{dT}$$

III.1.d.γ. C'est la relation de Clausius-Clapeyron.

III.1.e. On connaît $\ln P_e$ en fonction de T :

$$\ln P_e = \frac{\log P_e}{2,3} = -\frac{9077}{T} - 0,565 \ln T + 6,48$$

Donc

$$\frac{1}{P_e} \frac{dP_e}{dT} = \frac{d \ln P_e}{dT} \Rightarrow L_m = RT^2 \left(\frac{9077}{T^2} - \frac{0,565}{T} \right) = 75466 - 4,70 T$$

A 2628 K, on trouve $L_m = 63,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. (Dans *Les éléments chimiques* de John Emsley, on trouve $L_m = 383,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il y a peut-être un petit problème entre calories et joules...).

III.2. Sachant que la chaleur latente de fusion est positive,

$$d_s < d_{(g)} \Rightarrow V_{m(s)} > V_{m(g)} \Rightarrow \frac{dP_e}{dT} = \frac{L_f}{T(V_{m(g)} - V_{m(s)})} < 0$$

Ce cas est plutôt l'exception.

III.3. C'est la même chose pour l'eau. Dans le cas de l'eau, ceci est imputable aux liaisons hydrogène qui confèrent à la glace une structure lacunaire.

La glace flottant sur l'eau, en cas de gel, l'oxygénation de l'eau n'est plus assurée, ce qui peut avoir des conséquences sur la vie aquatique.