

DEVOIR SURVEILLÉ n°3

Partie chimie

Samedi 5 novembre 2016 – Durée 1 heure 30

L'utilisation des calculatrices est autorisée. Toute réponse non justifiée ne sera pas considérée. La précision, la clarté ainsi que les efforts de présentation (résultats encadrés ou soulignés) seront pris en compte dans la note. Les efforts d'explication (schémas) seront valorisés.

Partie 1 : ATOMISTIQUE et CRISTALLOGRAPHIE

Cette partie aborde quelques aspects de la chimie du silicium.

Données spécifiques :Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Masse volumique du silicium : $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ Masse molaire du silicium : $M = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(\text{N}^{3-}) = 140 \text{ pm}$ Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(\text{Si}^{4+}) = 27 \text{ pm}$ (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)Électronégativités : $\chi(\text{O}) = 3,44$ $\chi(\text{Si}) = 1,93$ $\chi(\text{Cl}) = 3,16$ **A. Structure du silicium**

- A.1. Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de silicium Si ($Z = 14$). Préciser ses électrons de cœur et de valence.
- A.2. En déduire sa position dans la classification périodique de Mendeleïev (numéro de période; numéro de colonne). Citer un élément chimique très répandu qui possède la même configuration de valence. Quel sera l'élément le plus électronégatif des deux? Justifier.
- A.3. Le silicium intervient naturellement dans de nombreux composés : SiO_2 , $\text{Si}(\text{OH})_4$, SiCl_4 . Donner la structure de Lewis pour chacun de ces composés. Quel est le nombre d'oxydation du silicium dans chacun des cas?

B. Cristallographie du silicium et du nitrure de silicium

Le silicium forme une structure de type diamant, c'est à dire une structure cubique faces centrées d'atomes de silicium, avec occupation d'un site tétraédrique (noté T) sur deux par un atome de silicium.

- B.1. Sur les figures 10, 10 bis et 10 ter données en annexe, quels sont les numéros correspondants aux sites T? aux sites octaédriques d'une maille cubique faces centrées?
- B.2. En déduire, dans une structure cubique faces centrées (cfc), le nombre de sites T et de sites O appartenant en propre à la maille
- B.3. En déduire la population de la maille de type diamant du silicium en détaillant le calcul. Préciser la coordinence de l'atome de silicium dans la structure.
- B.4. Écrire la relation entre le paramètre de la maille a et le rayon $r(\text{Si})$ de l'atome de silicium dans la structure de type diamant.
- B.5. À partir de la masse volumique fournie, établir que la valeur du rayon $r(\text{Si})$ est de 118 pm .
- B.6. Calculer la compacité de la structure. Commenter.

B.7. Comment expliquer que le silicium soit un matériau très dur ? Pour ce faire, on détaillera la nature de la liaison Si-Si dans la structure.

Le nitrure de silicium, quant à lui, cristallise sous trois variétés dont l'une est appelée gamma. Cette dernière est une structure spinelle, c'est-à-dire une structure cubique faces centrées d'ions nitrure N^{3-} , dans laquelle les ions de Si^{4+} occupent 1/8 ème des sites tétraédriques (notés T) et la moitié des sites octaédriques (notés O).

B.8. Le nitrure de silicium peut exister à l'état solide sous différentes variétés cristallines. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

B.9. L'occupation des sites T et O est-elle cohérente avec la stœchiométrie de Si_3N_4 ?

B.10. Dans une structure cfc, l'habitabilité des sites T est inférieure à celle des sites O. Déterminer l'habitabilité des sites T en détaillant le calcul. Sachant que les alliages Si_3N_4 sont des alliages d'insertion, en déduire le rayon maximal de l'ion Si^{4+} . Est-ce cohérent avec les données ?

B.11. Quelle est la nature de la liaison entre Si^{4+} et N^{3-} ?

Partie 2 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

Donnée : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

On étudie une réaction totale d'équation bilan : $RBr + I^- \rightarrow RI + Br^-$ où R est un radical carbone-hydrogène. On suppose que cette réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif.

Notations et définitions :

- On note $[A]_0$ la concentration de l'espèce A à l'instant $t = 0$.
- Si A est le réactif limitant d'une réaction chimique, on définit le taux d'avancement τ de cette réaction par la relation :

$$\tau = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_A(0)}$$

où $n_A(t)$ est le nombre de moles de A à l'instant t et $n_A(0)$ le nombre de moles de A à l'instant $t = 0$.

Les résultats expérimentaux (la réaction ayant lieu à volume et à température constante) sont présentés dans les tableaux I à III.

Tableau I : $T = 298 \text{ K}$ $[RBr]_0 = 4,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $[I^-]_0 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

T (en h)	0	1	2	3	4	5	8
$[I^-]$ (mol.L^{-1})	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$9,45 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-4}$	$5,55 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$

Tableau II : $T = 298 \text{ K}$ $[RBr]_0 = [I^-]_0 = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

t (en h)	0	0,5	1	2	4	8	12
τ	0	0,114	0,204	0,340	0,507	0,673	0,755

Tableau III

Température (K)	$[RBr]_0$ (mol.L^{-1})	$[I^-]_0$ (mol.L^{-1})	temps de demi-réaction
323	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	199 h 40 min
353	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3 h 54 min

1. Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction des dérivées des concentrations de chaque espèce du milieu réactionnel. Donner d'autre part l'expression de cette vitesse en fonction des concentrations des réactifs et des ordres partiels. On notera α l'ordre partiel par rapport à RBr et β celui par rapport à I^- .
2.
 - a) Montrer à partir du **tableau I** qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à RBr.
 - b) Justifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion I^- .
 - c) Déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} correspondant aux concentrations de ce tableau.
3. On s'intéresse maintenant aux données du **tableau II**.
 - a) Exprimer $[RBr]$ et $[I^-]$ en fonction des concentrations initiales et du taux d'avancement τ .
 - b) Déterminer à partir du **tableau II** si l'ordre partiel α par rapport à RBr est égal à 0 ou 1.
 - c) En déduire la constante de vitesse k de la réaction à la température de 298 K.
4. On utilise le **tableau III**.

On rappelle que le temps de demi-réaction est défini par rapport au réactif limitant (par rapport aux coefficients stoechiométriques de l'équation bilan).

On donne :

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{1}{(b_0 - a_0)} \left(\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{b_0 - x} \right)$$

- a) En supposant un ordre partiel $\alpha = 1$ par rapport à RBr, déterminer la relation entre l'avancement volumique, noté x , et le temps t , en partant des concentrations initiales : $[RBr]_0 = a_0$ et $[I^-]_0 = b_0 \neq a_0$.
- b) En déduire la constante de vitesse k en fonction du temps de demi-réaction $t_{1/2}$, de a_0 et de b_0 . Application numérique : calculer la constante de vitesse $k(323K)$ à 323 K.
- c) Déterminer de même, lorsque $T = 353$ K, la relation entre $t_{1/2}$ et la constante de vitesse $k(353K)$. Application numérique : calculer la valeur de $k(353K)$.
- d) En déduire l'énergie d'activation E_a de cette réaction (énergie supposée constante).

ANNEXE

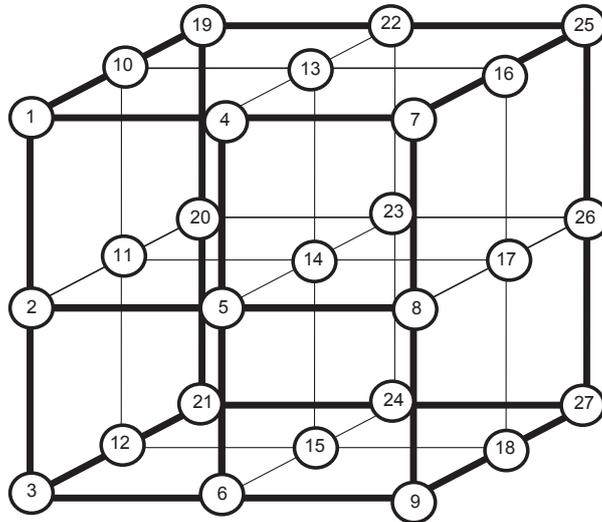


Figure 10. Structure cubique faces centrées

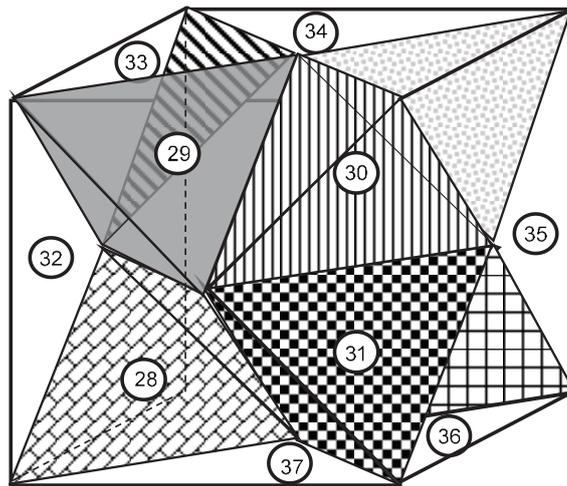


Figure 10 bis. Structure cubique faces centrées

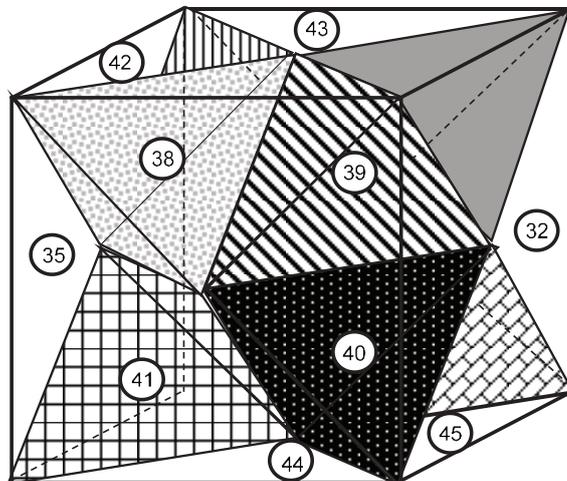


Figure 10 ter. Rotation de 180° de la figure 10 bis