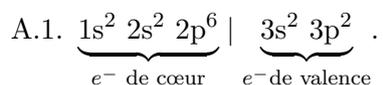


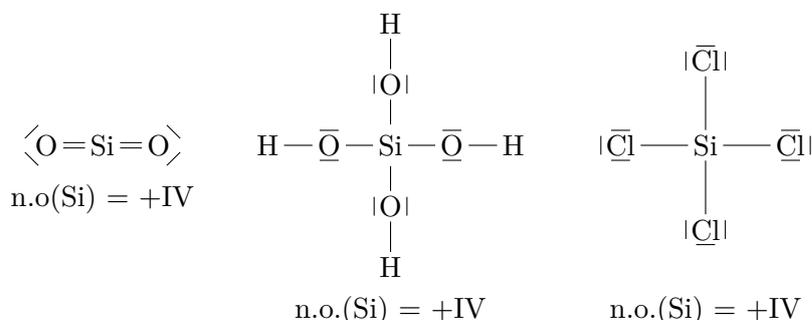
Corrigé du DEVOIR SURVEILLÉ n°3
 Partie chimie

Partie 1 : ATOMISTIQUE et CRISTALLOGRAPHIE
A. Structure du silicium


Rappelons que les électrons de cœur sont ceux qui ne sont pas des électrons de valence.

A.2. La valeur maximale du nombre quantique principal est $n = 3$: 3^{ème} période ; Il y a 4 électrons de valence, donc : $10 + 4 = 14^{\text{ème}}$ colonne du tableau périodique. Le carbone C a aussi 4 électrons de valence. C est plus électronégatif car il est situé au dessus de Si (dans la 2^{ème} période). On sait que l'électro-négativité augmente de bas en haut et de la gauche vers la droite du tableau.

A.3. Le silicium est tétravalent, ce qui conduit aux composés suivants :



Aucun élément ne possède de charge formelle. La première formule de Lewis est d'ailleurs obtenue en utilisant deux liaisons doubles, ce qui annule les charges formelles aussi bien sur l'oxygène que sur le silicium : le composé en est d'autant plus stable.

Pour calculer le nombre d'oxydation de Si, rappelons qu'on attribue tous les électrons de liaison à l'élément le plus électronégatif, c'est à dire O ou Cl ici. Dans les trois composés, Si a perdu tous ses électrons de valence (= 4), d'où : n.o.(Si) = +IV.

B. Cristallographie du silicium et du nitrure de silicium

B.1. Les sites T sont aux centres des 8 petits cubes d'arête $a/2$: 28, 29, 30, 31 et 38, 39, 40, 41.

Les sites O sont aux milieux de chaque arête et au centre du cube : 32, 33, 34, 35, 36, 37, 42, 43, 44, 45 et 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26.

B.2. Site T : $N_T = 8$ et sites O : $N_O = 1 + 12/4 = 4$

B.3. La population de Si sera : $N(\text{Si}) = \underbrace{8/8}_{\text{sommets}} + \underbrace{6/2}_{\text{faces}} + \underbrace{4}_{\text{sites T}} = 8$ atomes par maille cubique.

Un atome de Silicium aura une coordinence de 4 (c'est à dire 4 plus proches voisins) qui correspond à celle d'un atome dans un site T.

B.4. Les atomes sont en contact sur la grande diagonale d'un cube de coté $a/2$ (on le voit à partir d'un site T) :

$$2r(\text{Si}) = \sqrt{3} \times \frac{a}{2} \times \frac{1}{2} \implies r(\text{Si}) = \frac{\sqrt{3}a}{8}$$

B.5.

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{8 M(\text{Si})}{N_A a^3} = \frac{3\sqrt{3} M(\text{Si})}{8^2 N_A r(\text{Si})^3}$$

et donc :

$$r(\text{Si}) = \left(\frac{3\sqrt{3} M(\text{Si})}{8^2 N_A \rho} \right)^{1/3} \approx 118 \text{ pm}$$

B.6.

$$C = \frac{\text{volume des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r(\text{Si})^3}{a^3} = \frac{8 \times 4\pi \times 3\sqrt{3}}{3 \times 8^3}$$

et donc

$$C = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 0,34$$

C'est une valeur bien inférieure à la compacité maximale que l'on peut obtenir avec une structure cfc (0,74).

B.7. Le silicium est matériau très dur car les atomes de Si sont liés par des liaisons covalentes.

B.8. On parle de *variétés allotropiques*.

B.9. Nombre de Si^{4+} par maille cubique : $\underbrace{\frac{8}{8}}_{\text{sites T}} + \underbrace{\frac{1 + 12/4}{2}}_{\text{sites O}} = 3.$

Nombre de N^{3-} par maille : 4 (structure cfc)La stœchiométrie Si_3N_4 est donc respectée.

B.10. Soit r_T le rayon du plus grand cation que l'on peut insérer dans un site T (= habitabilité du site). Ce cation est alors en contact avec un N^{3-} le long de la grande diagonale d'un cube d'arête $a/2$, d'où :

$$r_T + r(\text{N}^{3-}) = \sqrt{3} \times \frac{a}{2} \times \frac{1}{2} \iff a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r(\text{N}^{3-}) + r_T)$$

D'autre part, si les cations sont en contact le long de la diagonale d'une face du grand cube :

$$4r(\text{N}^{3-}) = \sqrt{2} a \iff a = \frac{4r(\text{N}^{3-})}{\sqrt{2}}$$

d'où :

$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r(\text{N}^{3-}) = 31,4 \text{ pm}$$

Ceci est cohérent avec les atomes de Si qui sont dans les sites T (coordination 4) : $r(\text{Si}) = 27 \text{ pm} < r_T$.

B.11. Il s'agit d'une liaison ionique : liaison forte car la différence d'électro-négativité est importante. Ce solide doit posséder une température de fusion élevée.

Partie 2 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

1.

$$v = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{d[\text{RI}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

Si, de plus, la réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif, on peut écrire :

$$v = k[\text{RBr}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta$$

où α et β sont les ordres partiels par rapport à RBr et à I^- .

2. a) $\frac{[\text{RBr}]_0}{[\text{I}^-]_0} = 21$. RBr étant en large excès par rapport à I^- , on peut supposer que sa concentration ne va pas beaucoup varier au cours de la transformation chimique. Il y a donc dégénérescence de l'ordre par rapport à RBr.

$$[\text{RBr}] \approx [\text{RBr}]_0 \implies v \approx \underbrace{k([\text{RBr}]_0)^\alpha}_{\text{constante}} [\text{I}^-]^\beta = k_{\text{app}} [\text{I}^-]^\beta$$

où k_{app} est la constante de vitesse apparente :

$$k_{\text{app}} = k([\text{RBr}]_0)^\alpha$$

- b) Dans le cas où $\beta = 1$:

$$-\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{I}^-] \implies [\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 \exp(-k_{\text{app}}t) \quad \text{donc} \quad \ln[\text{I}^-] = \ln[\text{I}^-]_0 - k_{\text{app}}t$$

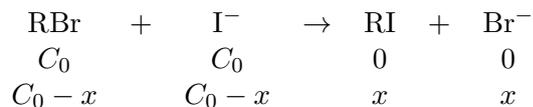
Une régression linéaire sur les couples $(t, \ln[\text{I}^-])$ conduit à un coefficient de corrélation : $|r| = 0,99999891$ ce qui confirme l'hypothèse $\beta = 1$.

- c) Le calcul de régression linéaire précédent donne la pente de la droite $\ln[\text{I}^-] = f(t)$ qui vaut $-k_{\text{app}}$. On en déduit que :

$$k_{\text{app}} = 0,266 \text{ h}^{-1} = 7,39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

3. Dans cette partie les concentrations initiales sont égales et nous poserons : $[\text{RBr}]_0 = [\text{I}^-]_0 = C_0$.

- a) Un tableau d'avancement donne (en concentration) :



où x est l'avancement volumique.

D'autre part :

$$\tau = \frac{n_{\text{RBr}}(0) - n_{\text{RBr}}(t)}{n_{\text{RBr}}(0)} \implies n_{\text{RBr}}(t) = n_{\text{RBr}}(0)(1 - \tau)$$

En divisant par le volume V de la solution, nous obtenons :

$$[\text{RBr}] = [\text{I}^-] = C_0(1 - \tau) \quad (1)$$

- b) La vitesse v de la réaction s'écrit désormais :

$$v = k[\text{RBr}]^\alpha [\text{I}^-] = k[\text{RBr}]^{1+\alpha} = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt}$$

ce qui conduit à une équation différentielle à variables séparables dont la solution s'écrit :

$$\int_{C_0}^{[\text{RBr}]} \frac{d[\text{RBr}]}{[\text{RBr}]^{1+\alpha}} = - \int_0^t k dt = -kt$$

Si $\alpha \neq 0$, cela conduit à :

$$\boxed{-\frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{[\text{RBr}]^\alpha} \right]_{C_0}^{[\text{RBr}]} = -kt \quad \text{donc} \quad \frac{1}{[\text{RBr}]^\alpha} = \frac{1}{C_0^\alpha} + \alpha kt}$$

et si $\alpha = 0$, cela donne :

$$\boxed{\ln[\text{RBr}] = \ln C_0 - kt}$$

La relation (1) permet de construire le tableau ci-dessous :

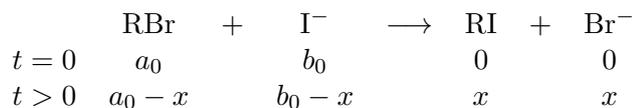
t (en h)	0	0,5	1	2	4	8	12
[RBr] (mol.L ⁻¹)	4,20.10 ⁻³	3,72.10 ⁻³	3,34.10 ⁻³	2,77.10 ⁻³	2,07.10 ⁻³	1,37.10 ⁻³	1,03.10 ⁻³

- Pour $\alpha = 0$, une régression linéaire sur les couples $(t, \ln[\text{RBr}])$ conduit à un coefficient de corrélation $|r| = 0,984 < 0,999$. α **n'est donc pas égal à 0**.
 - Pour $\alpha = 1$, une régression linéaire sur les couples $(t, 1/[\text{RBr}])$ conduit à un coefficient de corrélation $|r| = 0,999\ 993 > 0,99$ **ce qui confirme que $\alpha = 1$** .
- c) D'après l'étude précédente, le coefficient directeur de la droite $1/[\text{RBr}] = f(t)$ est k . On en déduit :

$$\boxed{k = 61,2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1} = 1,70.10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}}$$

4. On utilise le **tableau III**.

- a) Déterminons la loi d'évolution des concentrations en fonction du temps. En posant $[\text{RBr}]_0 = a_0$ et $[\text{I}^-]_0 = b_0$, le tableau d'avancement s'écrit (en utilisant les concentrations et l'avancement volumique x) :



Par définition de la vitesse de réaction v :

$$v = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[\text{RBr}][\text{I}^-] = k(a_0 - x)(b_0 - x)$$

avec $k = k(323\text{K})$. Cette équation différentielle à variables séparables se résout en :

$$\int_0^x \frac{dx'}{(a_0 - x')(b_0 - x')} = \int_0^t k dt' = kt$$

et donc :

$$\int_0^x \frac{dx'}{a_0 - x'} - \int_0^x \frac{dx'}{b_0 - x'} = (b_0 - a_0)kt$$

d'où :

$$\boxed{\ln \left[\frac{(b_0 - x)a_0}{(a_0 - x)b_0} \right] = (b_0 - a_0)kt}$$

- b) Dans cet expérience, le réactif limitant est RBr et le temps de demi-réaction est défini pour $x = a_0/2$, ce qui conduit à :

$$k = \frac{1}{(b_0 - a_0)t_{1/2}} \ln \left[\frac{(2b_0 - a_0)}{b_0} \right]$$

Application numérique : $k(323\text{K}) = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- c) Pour cette deuxième expérience à $T = 353 \text{ K}$, les deux concentrations initiales sont égales. En posant $[\text{RBr}]_0 = [\text{I}^-]_0 = a_0$, on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{dt} = k'(a_0 - x)^2$$

avec $k' = k(353\text{K})$. Cette équation se résout en écrivant :

$$\int_0^x \frac{dx'}{(x' - a_0)^2} = \int_0^t k' dt' = k't \iff -\frac{1}{x - a_0} - \frac{1}{a_0} = k't$$

Pour $t = t_{1/2}$, $x = a_0/2$ et donc $k't_{1/2} = \frac{1}{a_0}$, d'où :

$$k' = \frac{1}{a_0 t_{1/2}}$$

Application numérique : $k(353\text{K}) = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- d) D'après la loi d'Arrhénius, l'énergie d'activation E_a est liée à la constante de vitesse k par l'équation :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \implies \ln k(T) = -\frac{E_a}{RT} + K$$

où K est une constante. En posant $T_1 = 323\text{K}$ et $T_2 = 353\text{K}$, nous obtenons par différence :

$$\ln k' - \ln k = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1} \iff \ln \left(\frac{k'}{k} \right) = \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

soit :

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k'}{k} \right)$$

Application numérique : $E_a = 1,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est un bon ordre de grandeur.