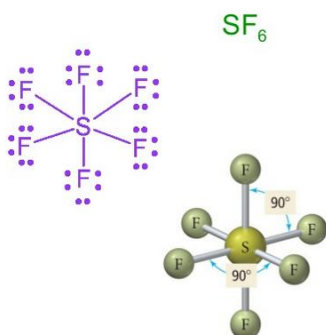
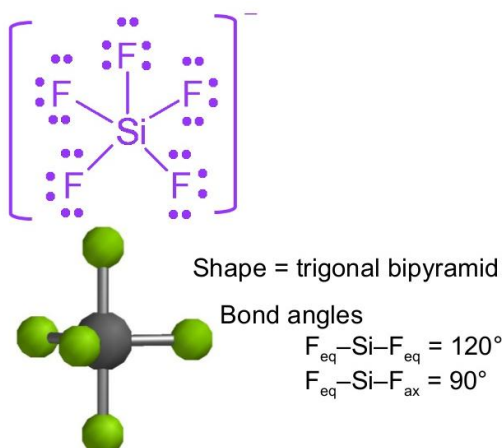


MINES PONTS PSI CHIMIE 2017

Corrigé rédigé par Alain Favier alain.favier@ac-grenoble.fr ; relu et annoté par Régine Noël.
Vous pouvez utiliser ce document tel quel ou modifié et le fournir à vos étudiants.
Merci de me faire part de vos remarques (constructives...).

1. Les règles habituelles sont utilisées pour donner la configuration électronique (Klechkowski et Pauli) :
Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.
Le silicium a quatre électrons de valence.

2. Contrairement à ce que dit le sujet, SiF_5^- et SiF_6^{2-} sont des ions...



On utilise les 7 e^- de valence de chaque fluor et les quatre de Si ainsi que l'électron de la charge, soit 40 électrons ou 20 paires, 5 correspondant à des doublets liants et 15 à des doublets non liants ; on obtient alors la structure de Lewis ci-contre ainsi que la géométrie de la molécule (non demandée dans le problème).

De même, on utilise les 7 e^- de valence de chaque fluor et les quatre de Si ainsi que les deux électrons de charge, soit 48 électrons ou 24 paires correspondant à 6 doublets liants et 18 non liants ; on obtient alors la même structure de Lewis et la même géométrie que la molécule SF_6 représentée ci-contre.

3. La coordinence est le nombre de plus proches voisins ; elle vaut 4 ici (il suffit de regarder un Si en site T pour le voir).
Chaque atome compte pour $1/8^{\text{ème}}$ au sommet du cube, $1/2$ au centre d'une face et 1 en site T : il y a donc 8 atomes par maille.
4. La tangence se fait en site T comme dit ci-dessus. Un site T est au centre d'un petit cube d'arête $a/2$. En considérant la $1/2$ grande diagonale du cube, on voit que $4r_{\text{Si}} = \frac{1}{2} a\sqrt{3}$; ce qui donne $a = 545 \text{ nm}$.
5. La compacité est le « taux de remplissage de l'espace, soit le rapport du volume occupé par les atomes par le volume de la maille.

Elle vaut $8 \frac{\frac{4}{3}\pi r_{Si}^3}{a^3} = 0,34$; cette valeur est faible par rapport à la compacité maximale égale à 0,74.

6. Le texte aurait pu indiquer ce qu'est x_{Au} (même s'il semble évident que c'est la fraction molaire).

4 = liquide ($Au_{(l)}$ et $Si_{(l)}$) miscibles en toutes proportions)

1 = solides ($Au_{(s)}$ et $Si_{(s)}$) non miscibles)

2 = liquide et $Si_{(s)}$

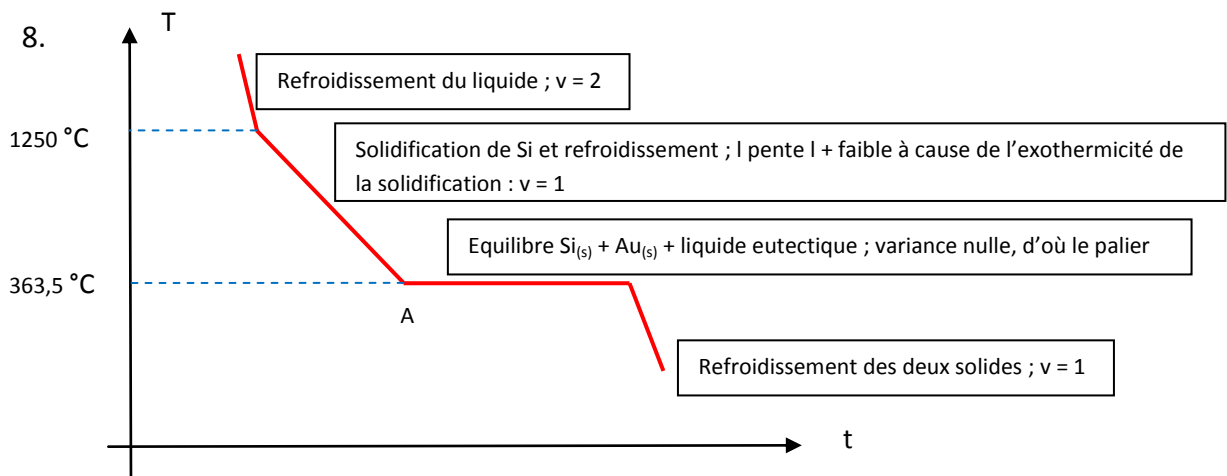
3 = liquide et $Au_{(s)}$

7. La variance est le nombre de paramètres d'état intensifs indépendants.

Le diagramme tracé étant isobare, la pression est fixée ; nous travaillons donc ci-dessous avec la variance réduite v' .

Il reste donc à connaître dans chaque zone, la température et la composition de chaque phase ; la variance réduite se calcule en faisant la différence entre le nombre total de paramètres et le nombre de relations qui les relient.

- Zone 4 : il faut connaître T , $x_{Au(l)}$ et $x_{Si(l)}$; or $x_{Au(l)} + x_{Si(l)} = 1$, d'où $v' = 2$.
- Zone 1 : il faut connaître T , $x_{Au(s)}$ et $x_{Si(s)}$; or $x_{Au(s)} = 1$ et $x_{Si(s)} = 1$, d'où $v' = 1$.
- Zone 2 : il faut connaître T , $x_{Au(l)}$ et $x_{Si(l)}$ ainsi que $x_{Au(s)}$ et $x_{Si(s)}$; or $x_{Au(l)} + x_{Si(l)} = 1$, $x_{Au(s)} = 0$ et $x_{Si(s)} = 1$; enfin, l'équilibre entre $Si_{(l)}$ et $Si_{(s)}$ impose l'égalité des potentiels chimiques : $\mu(T)_{Si(s)} = \mu(T)_{Si(l)}$; donc $v' = 1$.
- Zone 3 : idem zone 2
- Point B : la variance est nulle, puisque tous les paramètres d'état sont connus.



R : tant que la variance vaut 1 ou 2, il ne peut pas y avoir de palier de température.

9. $Si_{(s)}$ seul dans sa phase et liquide de composition donnée par le théorème de l'horizontale : $x_{Au(l)} = 0,52$ (et $x_{Si(l)} = 0,48$).

On peut aussi en appliquant le théorème des moments évaluer le rapport $\frac{n_{s, Si}}{n_{liq}} \sim 1$ environ.

10. Ce palier intervient à 363,5 °C (cf. question 8.). En « remontant » la courbe de cette question on se trouve au point A à la « fin » du palier : On a donc $\text{Si}_{(s)}$ seul dans sa phase et le liquide eutectique, soit $x_{\text{Au}(l)} = 0,8$ et $x_{\text{Si}(l)} = 0,2$.

R : le système étant triphasé sur l'horizontale $T_{\text{eutectique}}$, on ne peut pas appliquer le théorème des moments. Pour l'appliquer ici il faut se placer à une température légèrement supérieur à 363,5 °C.

On aurait alors $\frac{n_{s,\text{Si}}}{n_{liq}} = 0,6$.

11. Le no de $\text{Si}_{(s)}$ est nul et celui de Si dans l'espèce H_4SiO_4 est + IV ; les espèces suivantes sont les bases conjuguées successives de H_4SiO_4 , donc :

5 = Si ; 6 = H_4SiO_4 ; 7 = H_3SiO_4^- et 8 = $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.

12. L'écriture la relation de Nernst pour le couple correspondant fournit :

$$E = E^\circ - 0,06\text{pH} + 0,015 \cdot \log C_6.$$

Donc a = - 0,951 V ; b = - 0,06 V et c = $1,5 \cdot 10^{-2}$ V.

13. On peut utiliser soit le point D, soit le point E avec l'équation ci-dessus ; quel que soit le choix, on obtient $C_6 = 10^{-3}$ mol/L.

14. Les frontières verticales correspondent à l'égalité de répartition de l'élément silicium entre les espèces donc $\text{pH} = \text{pK}_{A,i}$ à ces frontières ; $\text{pK}_{A,1} = 9,8$ pour $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ et $\text{pK}_{A,2} = 13,1$ pour $\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.

15. On peut faire le calcul en écrivant les relations de Nernst correspondantes et en vérifiant les pentes sur le graphe ; on obtient sans difficulté :

- - 0,075 V/unité de pH pour (EF) ; $\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{Si}$
- - 0,09 V/unité de pH pour (FG) ; $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}/\text{Si}$

16. On peut calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ avec les lois de Hess :

- $\Delta_r H^\circ = - 904\,000$ J/mol ; on remarque que la réaction est fortement exothermique ce qui est cohérent avec une combustion.
- $\Delta_r S^\circ = - 177$ J/K/mol ; on remarque que cette quantité est négative ce qui est cohérent avec la diminution du nombre d'entités gazeuses (augmentation d'ordre).

$$\ln(K^\circ_{298}) = - \frac{1}{298 \cdot R} \Delta_r G^\circ_{298} = 344 \text{ ce qui donne une réaction très quantitative.}$$

La réaction étant exothermique K° décroît lorsque T croît (loi de Vant'Hoff)

Pour la partie qui suit :

- La question 18 donne l'hypothèse de stationnarité qu'il faut de mon point de vue déjà utiliser en question 17.

- La question 19 nécessite une application de quasi-stationnarité qui n'est ni mentionnée dans l'énoncé, ni suggérée au candidat autrement qu'en indiquant que la couche à une épaisseur $x(t)$.

17. La loi de Fick permet d'écrire dans la couche d'oxyde : $\overrightarrow{j_{O_2}(M, t)} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C(M, t))$,
soit avec l'axe x orientant la diffusion de $O_{2(g)}$: $j_{O_2}(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$.

Un bilan de particules sur une tranche dx permet d'autre part d'écrire

$$-\frac{\partial j_{O_2}(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t}$$

Ainsi en régime stationnaire de diffusion le flux surfacique est indépendant de x et vaut $j_{O_2} = -D \frac{C_i - C_0}{x}$ et donc $j_1 = -D \frac{C_i - C_0}{x}$ par continuité du flux de $O_{2(g)}$ à l'interface $x = 0$: $j_{O_2} S = j_1 S$. (S est la section non introduite dans l'énoncé)

18. La continuité du flux de particules en x s'écrit $j_{O_2} S = j_2 S$, soit avec la relation de l'énoncé et la question 17 : $j_2 = \frac{DkC_0}{D+kx}$.

Dans la suite la densité de courant sera appelée j .

19. En considérant qu'en x toute molécule de $O_{2(g)}$ réagit pour donner une molécule de $SiO_{2(s)}$, on introduit $jSdt$ molécules de $O_{2(g)}$ en dt et on ajoute alors $NSdx$ molécules de $SiO_{2(s)}$. Donc $jSdt = NSdx$, soit,

$$j = N \frac{dx}{dt}$$

Ceci suppose :

- que le régime d'évolution soit lentement variable pour que l'on puisse conserver les résultats de la stationnarité (17 et 18),
- que N soit uniforme dans le volume Sx .

20. L'identification de 19 et 18 donne alors l'équation différentielle :

$$dt = \frac{N}{kC_0} \left(1 + \frac{kx}{D}\right) dx.$$

L'intégration, en supposant que $x = 0$ à $t = 0$, fournit t :

$$t = \frac{N}{C_0} \left(\frac{x}{k} + \frac{1}{2} \frac{x^2}{D}\right).$$

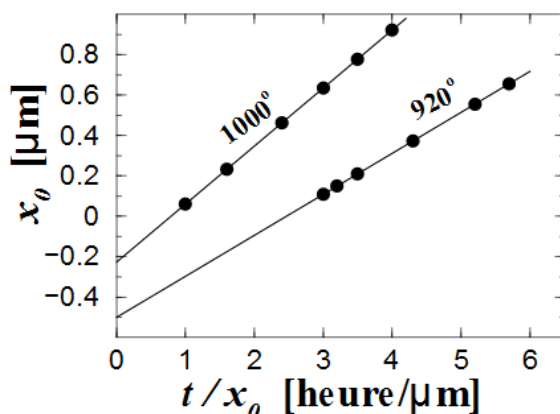
On peut envisager deux cas limites :

- Si $x \ll x_{lim} = \frac{2D}{k}$, $t = \frac{N}{C_0} \frac{x}{k}$ et la cinétique d'oxydation est limitée par la réaction de l'oxygène sur le silicium : seul k intervient dans la relation ci-dessus.
- Si $x \gg x_{lim} = \frac{2D}{k}$, $t = \frac{N}{C_0} \frac{1}{2} \frac{x^2}{D}$ et la cinétique est limitée par la diffusion de l'oxygène vers l'interface où doit se dérouler la réaction : seul D intervient dans la relation. D'ailleurs on retrouve en inversant cette relation un forme $x = \text{cte} \sqrt{Dt}$ caractéristique des phénomènes de diffusion.

R : On peut regretter que le texte ne propose ni valeurs numériques, ni application numérique, ni éventuellement des courbes à commenter.

On trouve, sur le net, diverses valeurs et/ou courbes.

Par exemple, les mesures expérimentales ci-dessous permettent de déterminer, à deux températures différentes, les caractéristiques de la croissance de la couche, notamment la quantité x_{lim} évoquée ci-dessus :



J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965)

T (°C)	1000	920
$x_{lim} = \frac{2D}{k}$ (μm)	0,2	0,5

21. Je trouve cette question bizarre : l'analogie avec la corrosion humide me semble peu évidente et d'autre part qu'est-ce qu'une oxydation « passive » ? L'auteur a-t-il voulu parler de passivation ? C'est la réaction (2) qui peut permettre de passiver le carbure de silicium par dépôt de $\text{SiO}_{2(s)}$, plus ou moins perméable à $\text{O}_{2(g)}$.
22. La pression partielle de $\text{O}_{2(g)}$ jouera vraisemblablement un rôle primordial ; quant au second facteur, on peut penser à la convection (forcée ?), à la température (mais on n'a aucune donnée permettant de trancher), ou...?
- 23.

