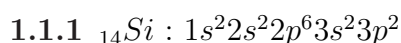


Le Silicium

1^{ère} partie : Quelques propriétés structurales

1.1

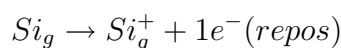


1.2.2 valence $3s^2 3p^2$, la $(2 + 10 + 2) = 14^{\text{ème}}$ colonne et la $3^{\text{ème}}$ ligne, bloc p, ${}_6\text{C}$

1.2 $M_{\text{Si}} = 0.922 \times 28 + 0.047 \times 29 + 0.031 \times 30 = 28.1 \text{ g mol}^{-1}$

1.3

1.3.1 E_i est l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction



1.3.2 Selon Slater : Si $(1s)^2(2s2p)^8(3s3p)^4$ et $\text{Si}^+ (1s)^2(2s2p)^8(3s3p)^3$

donc $E_i = E(\text{Si}^+) - E(\text{Si}) = 3 \times E_{3s^2 3p^1} - 4 \times E_{3s^2 3p^2}$

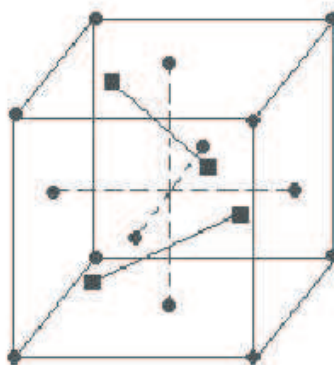
avec $E_{3s^2 3p^1} = -13.6 \left(\frac{14 - 2 \times 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1}{3} \right)^2 = -30.6 \text{ eV}$

et $E_{3s^2 3p^2} = -13.6 \left(\frac{14 - 3 \times 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1}{3} \right)^2 = -26.0 \text{ eV}$ soit $E_i = 12.2 \text{ eV} > 0$ endotherm

1.3.3 le modèle de Slater reste approximatif au niveau de l'influence des e^- entre eux !

1.4

1.4.1 :



1.4.2 $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \text{ atome/maille}$

1.4.3 les sites [4] non occupés sont 4

1.4.4 on raisonne sur l'atome au site [4] ses proches voisins sont 4 donc $\text{coord} = 4$

1.4.5 le rayon covalent est la moitié de la distance entre deux noyaux des atomes en liaison :

$$r_\tau = \frac{d}{2} = 0.117 \text{ nm}$$

$$1.4.6 \quad C = \frac{V_{occupe}}{V_{maille}} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

or selon la diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$ on établit $2d = \sqrt{3} \frac{a}{2}$ soit $a = 0.540 \text{ nm}$ et $C = 34\% < 74\%$ du CFC ou HC

le fait qu'on a inséré des atomes dans les sites tétra du réseau CFC on a créé plus du vide dans la maille!

$$1.4.7 \quad \rho = \frac{n \times M_{Si}}{a^3 N_A} = 2.37 \text{ g cm}^{-3}$$

2^{ème} partie :

Préparation du silicium métallurgique

2.1 Analyse qualitative du diagramme

2.1.1 $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ sont presque constantes, approximation d'Ellingham

2.1.2 le $\Delta_r S^0$ pour les différentes réactions est le même, le désordre causé est le même

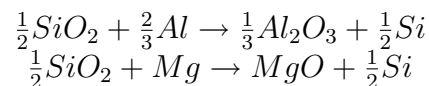
2.1.3 une augmentation de pente est due au changement d'état du métal

en α : fusion de Zn_s à $T_f(Zn) = 1200K$ et en β : fusion de Mg_s à $T_f(Mg) = 1360K$

2.2

2.2.1 règle de $\gamma \implies$ Mg courbe (7) et Al courbe (6) sont au dessous de la courbe (5) de SiO_2 pour $T \in [400, 2000]$

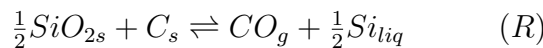
2.2.2 :



2.3

2.3.1

2.3.1.1 :



2.3.1.2 $v = (4 + 2) - (1 + 4 + 0) = 1$, la pression P et T sont liées

2.3.1.3 T_i est telle que $\Delta_R G^0(T_i) = \Delta_3 G^0(T_i) - \Delta_5 G^0(T_i) = 0 \implies \boxed{T_i = 1808 \text{ K}}$

2.3.1.4 $A = -\Delta_R G^0(T) - \underbrace{RT \ln \frac{p}{p^0}} = \Delta_5 G^0(T) - \Delta_3 G^0(T)$

si $T > T_i \implies A > 0$ la réaction est totale dans le sens direct : formation du Si_{liq}

2.3.1.5 si $T < T_i \implies A < 0$ la réaction est totale dans le sens inverse

2.3.2

2.3.1.1 il faut opérer à $T \in [T_i = 1808, T_f(SiO_2) = 1883] \text{ K}$

2.3.1.2 le liquide est facile à séparer et à fabriquer en pièce!

2.3.3 $T > T_i$:

	$\frac{1}{2} SiO_{2s}$	C_s	CO_g	$\frac{1}{2} Si_{liq}$
$t = 0$	2.0 mol	2.5 mol	0	0
$t = t_{final}$	0.75 mol	0	2.5 mol	1.25 mol
	45 g	0	30 g	75 g

loi des gaz parfaits $p = \frac{n(CO)RT}{V} = \frac{2.5 \times 8.314 \times 1850}{10^{-2}} \text{ Pa} = 38.5 \text{ bar}$

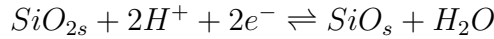
3^{ème} partie :
Propriétés oxydoréductrices

3.1

3.1.1 :

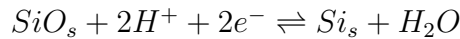
espèce	Si	SiO	SiO ₂
no(Si)	0	+II	+IV

3.1.2 la demi-réaction s'écrit :



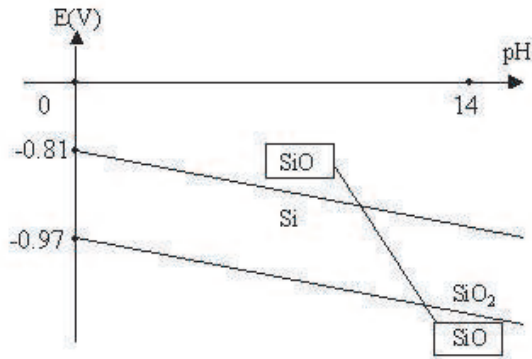
$$E_{IV/II} = E_{SiO_2/SiO}^0 + \frac{0.06}{2} \log h^2 = -0.97 - 0.06 \text{ pH Volt}$$

3.1.3 la demi-réaction s'écrit :



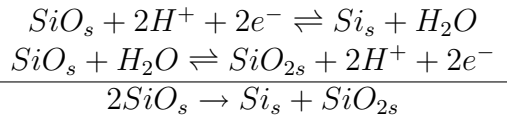
$$E_{II/0} = E_{SiO/Si}^0 + \frac{0.06}{2} \log h^2 = -0.81 - 0.06 \text{ pH Volt}$$

3.1.4 :



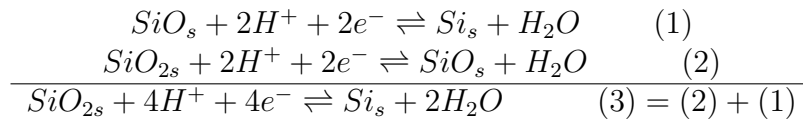
d'après la règle de γ le SiO_s n'est pas stable et se dismute

3.1.5 la réaction de dismutation de SiO s'établit :



$$\Delta_{dis}G^0 = -8.314 \times 298 \times \ln K^\circ \text{ or } K_{25}^\circ = 10^{2 \times \frac{E^0(SiO/Si) - E^0(SiO_2/SiO)}{0.06}} \text{ donc } \Delta_{dis}G^0 = -30.4 \text{ kJmol}^{-1}$$

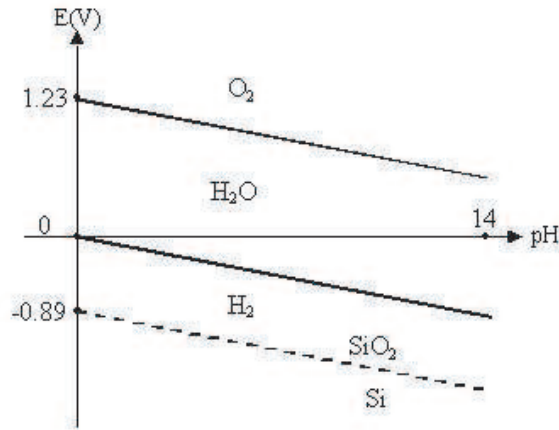
3.1.6 la demi-réaction s'établit :



or pour une demi-réaction $\Delta_r G^0 = -nFE^0$ soit $4 \times E_{SiO_2/Si}^0 = 2 \times E_{SiO/Si}^0 + 2 \times E_{SiO_2/SiO}^0$

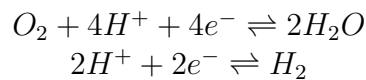
A.N : $E_{SiO_2/Si}^0 = -0.89 \text{ Volt}$

soit $E_{IV/0} = -0.89 + \frac{0.06}{4} \log h^4 = -0.89 - 0.06 \text{ pH Volt}$



3.2

3.2.1 :



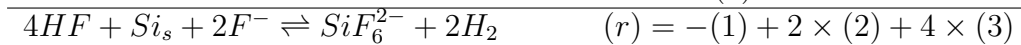
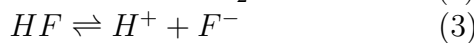
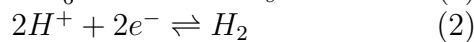
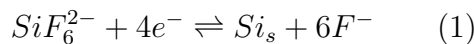
$$E = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0.06}{4} \log \frac{h^4 p(O_2)}{P_0} \text{ avec } p(O_2) = 1\text{bar il vient } \underline{E = 1.23 - 0.06 \text{ pH Volt}}$$

$$E = E^0(H_2O/H_2) + \frac{0.06}{2} \log \frac{h^2 P_0}{p(H_2)} \text{ avec } p(H_2) = 1\text{bar il vient } \underline{E = -0.06 \text{ pH Volt}}$$

le Si et H_2O ont des domaines disjoints donc Si n'est pas stable

3.2.2 la cinétique de la réaction $Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$ est nécessairement lente!

3.2.3 :



$$\text{soit } \Delta_r G^0 = -RT \ln K_e^0 = +4FE_{SiF_6^{2-}/Si}^0 - 2FE_{H^+/H_2}^0 - 4 \times RT \ln K_a$$

$$\text{divisé par } -F \text{ on obtient } 0.06 \log K_e^0 = 4 \times 1.20 - 4 \times 0.06 \times 3.2$$

$$K_e^0 = 1.6 \cdot 10^{67}$$

à condition que la cinétique de cette réaction soit rapide!

fin du corrigé