

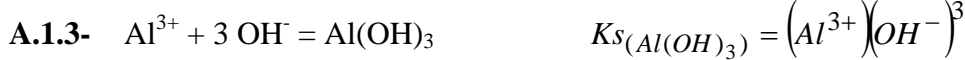
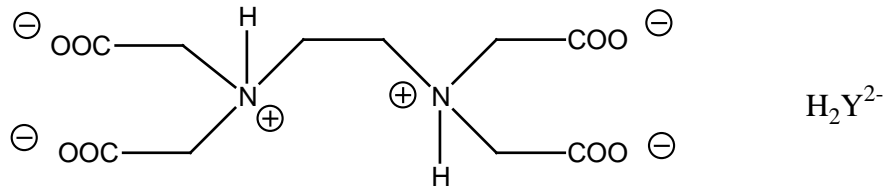
# Silicium : de l'âge de pierre aux nanotechnologies

## Partie A : Zéolithe et catalyse

### A.1- Dosage de l'aluminium dans la faujasite

**A.1.1-** L'élément Si a été éliminé. SiO<sub>2</sub> reste insoluble dans l'acide nitrique, contrairement aux oxydes d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de sodium Na<sub>2</sub>O qui passent en solution.

**A.1.2-** Les 4 premiers pKa de l'EDTA correspondent aux fonctions acides carboxyliques de l'EDTA, les 2 derniers pKa aux fonctions amines. À pH = 4,5, les fonctions carboxyliques sont donc sous la forme carboxylate et les fonctions amines sous la forme ammonium. D'où la forme prépondérante de l'EDTA :



$$pH = -\log(H^+)$$

$$pH = -\log\left(\frac{Ke}{(OH^-)}\right)$$

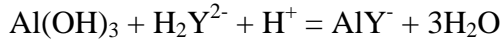
$$pH = -\log Ke (Al^{3+})^{\frac{1}{3}} K_{s(Al(OH)_3)}^{-\frac{1}{3}}$$

$$pH = pKe - \frac{1}{3} \log(Al^{3+}) - \frac{pK_{s(Al(OH)_3)}}{3}$$

AN:  $pH = 14 + \frac{2}{3} - \frac{32}{3} = 4$

Le pH de début de précipitation d'une solution d'aluminium de concentration 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> est 4.

**A.1.4-** À pH = 4,5, Al<sup>3+</sup> est sous forme Al(OH)<sub>3</sub> et l'EDTA sous forme H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>. La réaction qui a lieu est donc :



En présence d'EDTA on n'a donc pas de précipité de Al(OH)<sub>3</sub>. Les H<sup>+</sup> de l'équation de réaction sont fournis par le tampon.

**A.1.5-**  $K = \frac{(AlY^-)}{(H_2Y^{2-})(H^+)}$

$$K = \frac{(AlY^-)(Y^{4-})(H^+)^2 (Al^{3+})(OH^-)^3}{(Al^{3+})(Y^{4-})(H_2Y^{2-})(H^+)^3 (OH^-)^3} = \frac{K_{s(Al(OH)_3)} K_{a5} K_{a6}}{K_d K_e^3}$$

AN :  $K = \frac{10^{-32} 10^{-6,2} 10^{-10,2}}{10^{-16,1} 10^{-3*14}} = 10^{9,7}$  Réaction thermodynamiquement favorable.

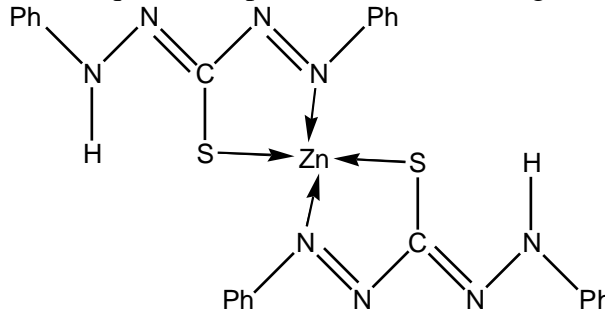
**A.1.6-** La composition qualitative de la solution dans l'erenmeyer avant ajout d'ions  $Zn^{2+}$  est EDTA libre,  $AlY^-$ ,  $Na^+$ , dithizone, éthanol, eau et tampon.

**A.1.7-** Réaction chimique de dosage :  $Zn^{2+} + H_2Y^{2-} = ZnY^{2-} + 2 H^+$

$$K = \frac{(ZnY^{2-})(H^+)^2}{(H_2Y^{2-})(Zn^{2+})} = \frac{Ka_5Ka_6}{Kd_{(ZnY^{2-})}} \text{ soit } K = \frac{10^{-16,4}}{10^{-16,3}} = 10^{-0,1}$$

La réaction précédente est thermodynamiquement peu favorable, mais le tampon neutralise ensuite les protons libérés par cette réaction, ce qui déplace l'équilibre précédent.

**A.1.8-** La dithizone (ligand bidente) forme un complexe avec le zinc de couleur rouge  $Zn(Dz)_2$ . Ce complexe est moins stable que le complexe avec l'EDTA (ligand tridente) :



La réaction de complexation de la dithizone par le zinc a donc lieu après consommation totale de l'EDTA. La dithizone joue donc le rôle d'indicateur de fin de réaction de complexation.

**A.1.9-** On écrit la conservation de l'EDTA, compte-tenu de la stœchiométrie 1:1 des réactions de complexation par l'EDTA

$$n_{EDTA} = n_{Zn^{2+} \text{ ajoutés}} + n_{Al^{3+} \text{ présents}}$$

$$\text{Donc } n_{Al^{3+} \text{ présents}} = n_{EDTA} - n_{Zn^{2+} \text{ ajoutés}} = c_{EDTA} v_{EDTA} - c_{Zn} v_{Zn}$$

Donc dans la fiole jaugée A, la concentration en ions aluminium est :

$$c_{Al^{3+} \text{ présents}} = \frac{c_{EDTA} v_{EDTA} - c_{Zn} v_{Zn}}{v_{\text{prélèvement}}}$$

$$\text{AN: } c_{Al^{3+} \text{ présents}} = \frac{20 \cdot 10^{-3} * 50 \cdot 10^{-3} - 5,7 \cdot 10^{-3} * 100 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

**A.1.10-** La masse d'aluminium présente dans les 1 g de faujasite est donc :

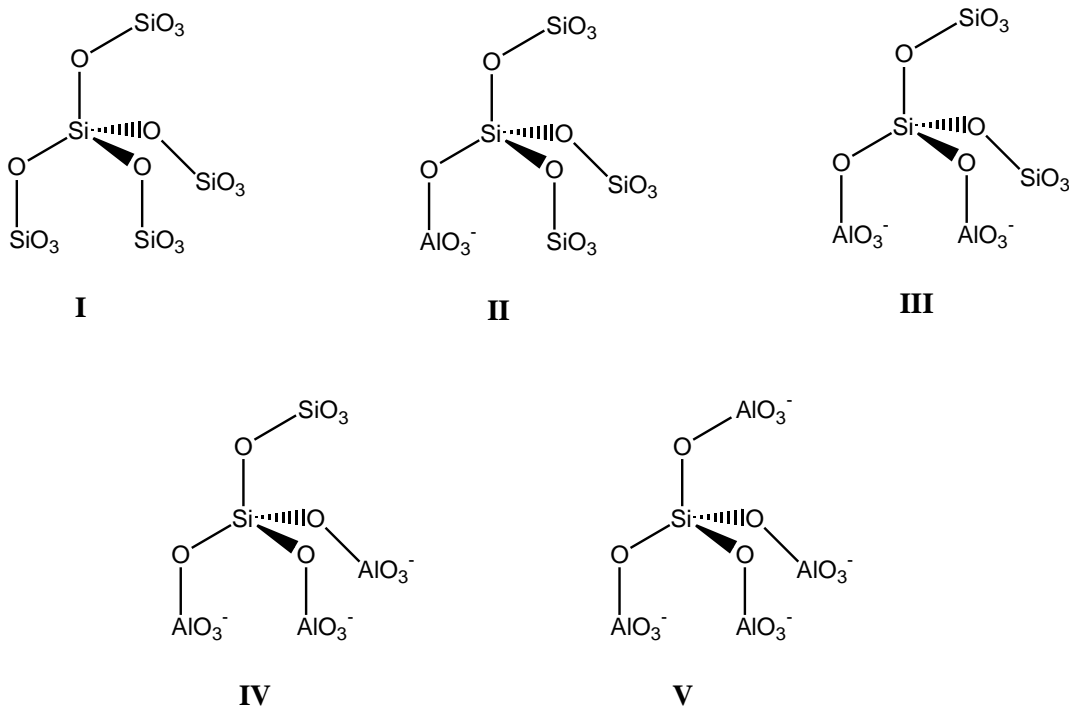
$$m_{Al} = c_{Al^{3+}} v_{Al^{3+}} * M_{Al}$$

$$\text{AN: } m_{Al} = 4,3 \cdot 10^{-2} * 100 \cdot 10^{-3} * 26,98 = 0,116 \text{ g}$$

La faujasite contient donc 11,6% en masse d'aluminium.

## A.2- Détermination du ratio Si/Al dans la faujasite par RMN

**A.2.1-** Cinq environnements différents peuvent être envisagés pour le silicium :



### A.2.2-

**A.2.2.a-**  $\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6$  ppm où  $\nu$  est la fréquence de résonance du proton considéré,  $\nu_0$  la

fréquence de la porteuse sur le spectromètre utilisé et  $\nu_{ref}$  la fréquence de résonance des protons du signal pour référence (souvent en chimie le tétraméthylsilane, TMS). Ce paramètre  $\delta$ , contrairement à la fréquence de résonance  $\nu$ , est indépendant du spectromètre utilisé pour la mesure et est donc propre à la substance considérée.

**A.2.2.b-**  $\chi(F) > \chi(Cl) > \chi(Br) > \chi(I)$ . On constate que le déplacement chimique du proton augmente avec l'électronégativité de l'halogène géminé. En d'autres termes la constante d'écran, qui varie en sens inverse du déplacement chimique ( $\delta \propto B_0(1 - \sigma)$ ), diminue lorsque l'électronégativité de l'halogène géminé augmente, à savoir lorsque la densité électronique sur l'atome d'hydrogène considéré est affaiblie ; résultat intuitivement conforme.

**A.2.2.c-**  $\chi(Si) > \chi(Al)$ . Donc la substitution d'un atome de Si par un atome de Al dans l'environnement d'un atome de silicium donné aura tendance à diminuer le déplacement chimique du silicium.

**A.2.2.d-** D'après ce qui précède, on aura donc :  $\delta_{Si(I)} > \delta_{Si(II)} > \delta_{Si(III)} > \delta_{Si(IV)} > \delta_{Si(V)}$ . On en déduit que le silicium de type V se trouve à gauche du spectre vers 85 ppm et que le silicium de type I se trouve à droite du spectre vers 110 ppm.

**A.2.2.e-** Chacun des 5 pics correspond à un des types de Si établis à la question **A.2.1**.

$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	Type d'environnement
84,7	V
89,0	IV
94,5	III
99,5	II
104,5	I

- A.2.2.f-** Dans la faujasite (spectre **B**), le silicium est majoritairement dans un environnement de type III : 1Si entouré de 2Si et 2Al. Dans l'aluminosilicate correspondant au spectre **A**, il est majoritairement dans un environnement de type I ou II : 1 Si entouré de 3 (ou 4) Si et 0 (ou 1) Al. Dans l'aluminosilicate correspondant au spectre **C**, il est majoritairement dans un environnement de type IV ou V : 1 Si entouré de 3 (ou 4) Al et 0 (ou 1) Al. La faujasite a donc un rapport Si/Al plus faible que l'aluminosilicate du spectre **A** et plus élevé que l'aluminosilicate du spectre **C**.
- A.2.2.g-** C'est un effet du second ordre, à savoir les voisins de l'atome de Si central considéré, non pas à 2 liaisons, mais à 4 liaisons.

### A.2.3-

- A.2.3.a-** Chaque type de site (I à V) considéré contient 1 atome de Si central. L'intégrale pour chacun des signaux est donc directement proportionnelle à la quantité de chacun des sites. Le nombre total d'atomes de Si ( $n_{Si}$ ) dans l'échantillon d'aluminosilicate est

donc proportionnel à  $\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}$ , où  $I_{Si(nAl)}$  est l'intégrale du signal

correspondant au site Si(nAl) formé de l'atome de Si central et de (4-n) atomes de Si et n atomes de Al périphériques.

Puisque la loi de Lowenstein stipule que deux tétraèdres  $AlO_4^-$  ne peuvent être contigus, chaque atome de Al a 4 atomes de Si comme premier voisin ou autrement dit chaque atome de Al compte pour  $\frac{1}{4}$  (il est partagé entre 4 Si). Donc pour chaque site Si(nAl), l'aluminium compte pour  $\frac{n}{4}$  au total. Le nombre total d'atomes de Al

( $n_{Al}$ ) dans l'échantillon d'aluminosilicate est donc proportionnel à  $\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}$ .

$$\text{D'où le rapport Si/Al : } \frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}}$$

- A.2.3.b-** Dans la faujasite :  $\frac{Si}{Al} = \frac{0,3 + 3,12 + 7,53 + 4,68 + 0,80}{0,3 + \left(\frac{3}{4} * 3,12\right) + \left(\frac{2}{4} * 7,53\right) + \left(\frac{1}{4} * 4,68\right)} = 2,17$ . Ce rapport

est une grandeur molaire.

Pour avoir le pourcentage massique de silicium dans la faujasite, il suffit de déterminer la masse de silicium dans 1 g de faujasite.

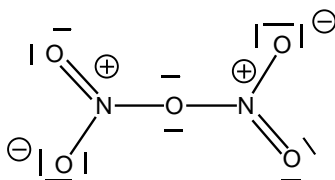
$$m_{Si} = n_{Al} \frac{Si}{Al} M_{Si} \text{ où } n_{Al} \text{ a été déterminé à la question A.1.10.}$$

$$\text{AN : } m_{Si} = 4,3 \cdot 10^{-2} * 100 \cdot 10^{-3} * 2,17 * 28,09 = 0,2621$$

Donc la faujasite contient 26,21% en masse de Si.

### A.3- Activité catalytique de la faujasite

- A.3.1-** Formule de Lewis du pentoxyde de diazote  $N_2O_5$  :



### A.3.2-

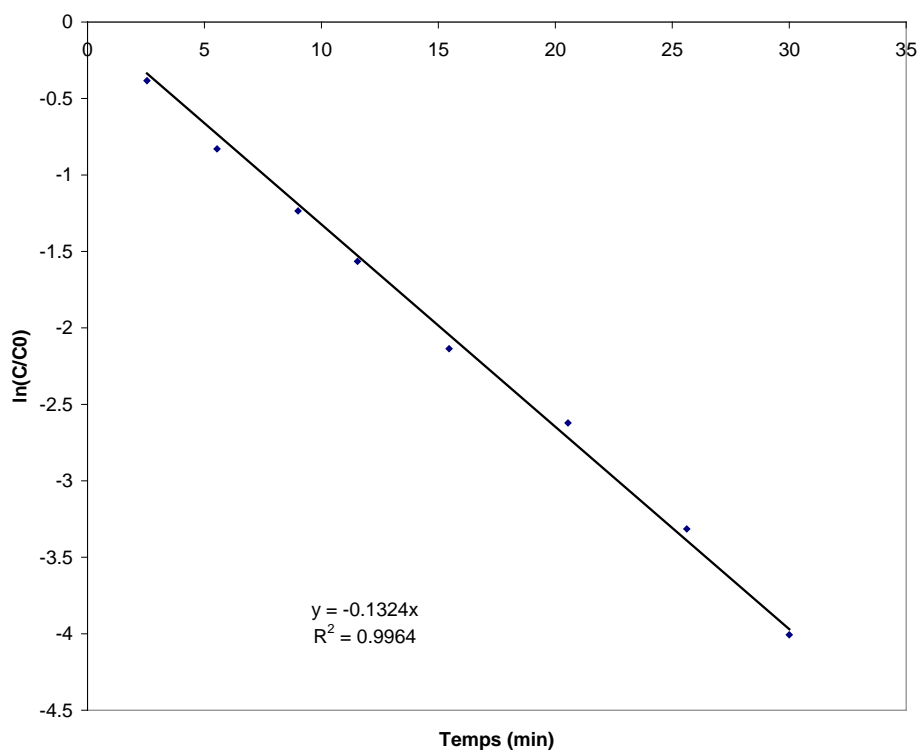
**A.3.2.a-** On peut suivre l'absorbance en fonction du temps du 1-chloro-2-nitrobenzène d'une part et du produit formé d'autre part en spectrophotométrie UV. Pour chacun des constituants, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en espèce. Cette propriété est liée aux transitions  $\pi-\pi^*$  possibles des électrons des cycles aromatiques, transitions qui ont lieu à une longueur d'onde généralement d'environ 254 nm et qui sont à l'origine de l'absorption UV du 1-chloro-2-nitrobenzène. Le produit de réaction est un noyau aromatique différemment substitué du réactif et le maximum d'absorbance se trouve déplacé (effet bathochrome). Un suivi de la réaction au maximum d'absorption peut être mené comme pour le réactif. D'autres méthodes sont envisageables : titration sur des échantillons ayant subi un blocage cinétique par abaissement de la température par exemple, suivi par spectroscopie infrarouge pour un nombre d'onde correspondant à la vibration  $\nu_{C=C}$ ...

**A.3.2.b-** Si la cinétique est d'ordre 1 par rapport au 1-chloro-2-nitrobenzène, vu que l'on opère en très large excès de  $N_2O_5$ , on peut écrire :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC \text{ où } C \text{ est la concentration en 1-chloro-2-nitrobenzène}$$

$$\text{Par intégration, } \ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

Il suffit donc de tracer  $\ln \frac{C}{C_0}$  en fonction de t et vérifier que l'on obtient une droite :



**A.3.2.c-** On détermine la constante de vitesse par la pente de la courbe précédente :  $k = 0,13 \text{ min}^{-1}$ , soit encore  $k = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

**A.3.2.d-** Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est tel que  $C = \frac{C_0}{2}$ . Donc  $-\ln 2 = -kt_{1/2}$ , soit

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

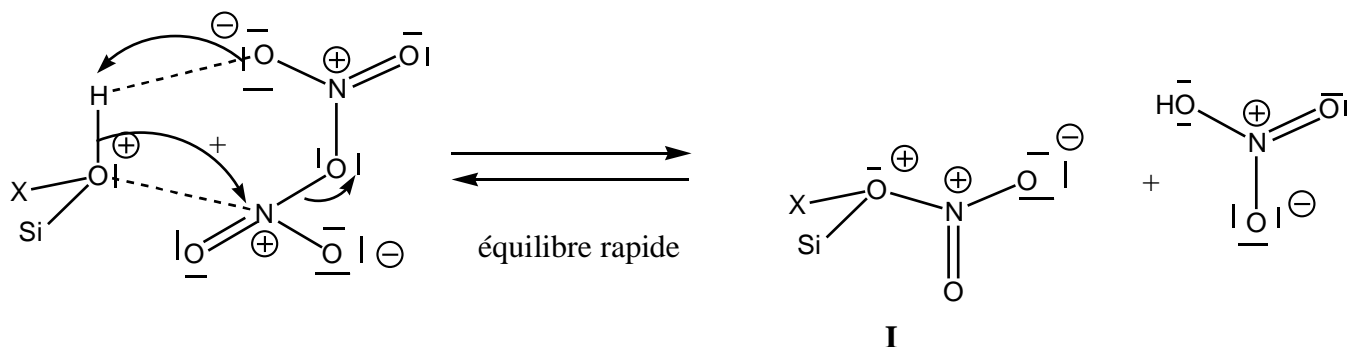
AN :  $t_{1/2} = 5,33 \text{ min}$

**A.3.3-**

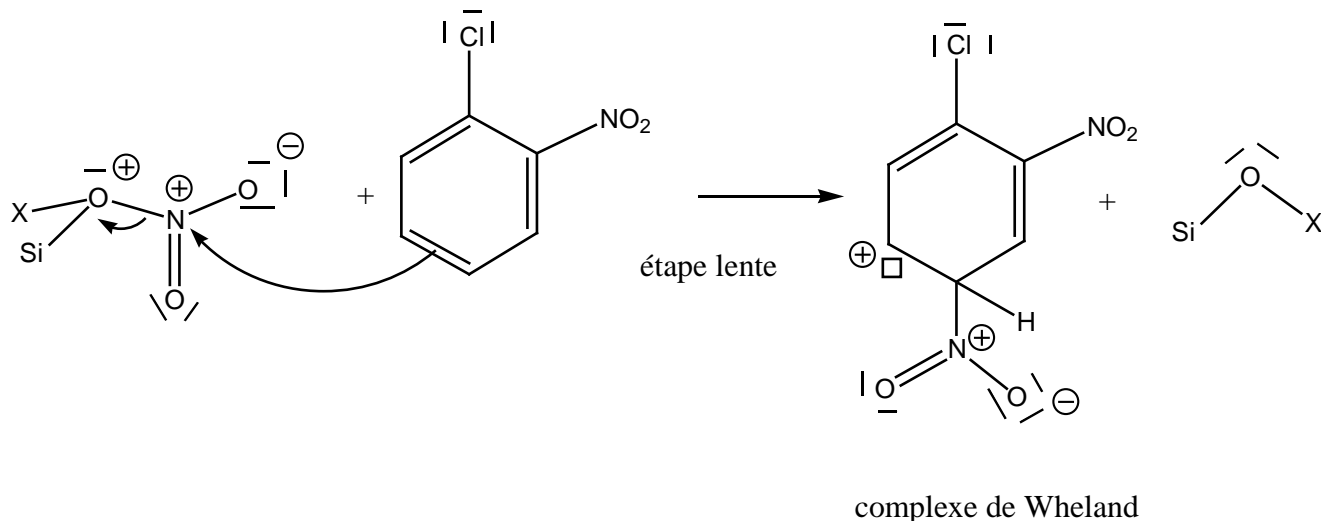
**A.3.3.a-** Le rapport  $k/m$  est constant et vaut  $14,3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**A.3.3.b-** La constance du rapport  $k/m$  laisse supposer l'existence d'un site actif précis de la faujasite, comme lieu de la réaction catalytique. La cinétique de l'étape limitante dépend donc de la concentration en ce site actif et en 1-chloro-2-nitrobenzène. On peut donc imaginer cette étape comme une interaction bimoléculaire entre le site catalytique de la faujasite et le substrat 1-chloro-2-nitrobenzène.

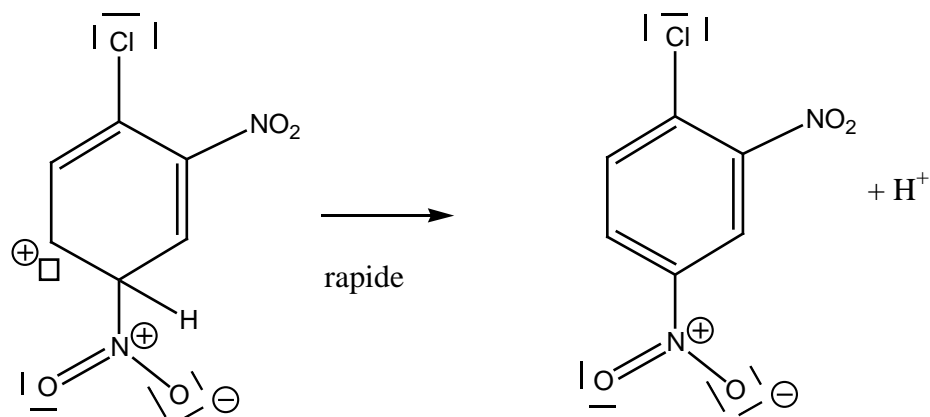
**A.3.4-** Formation de l'intermédiaire :



**A.3.5-** L'intermédiaire **I** ci-dessus correspond au site catalytique de nitration de la question **A.3.3.b**. L'électrophilie de l'azote est renforcée dans **I** en comparaison de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . On peut alors imaginer la formation d'un intermédiaire de type Wheland, après passage par un complexe  $\pi$  selon l'étape cinétiquement déterminante suivante :

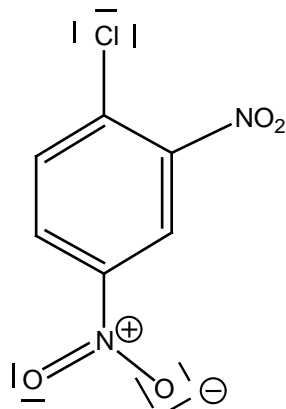


Plusieurs formes mésomères sont possibles pour l'intermédiaire de Wheland, seule l'une d'entre elles est représentée ici. L'étape de retour à l'aromaticité est très rapide et cinétiquement non limitante.



complexe de Wheland

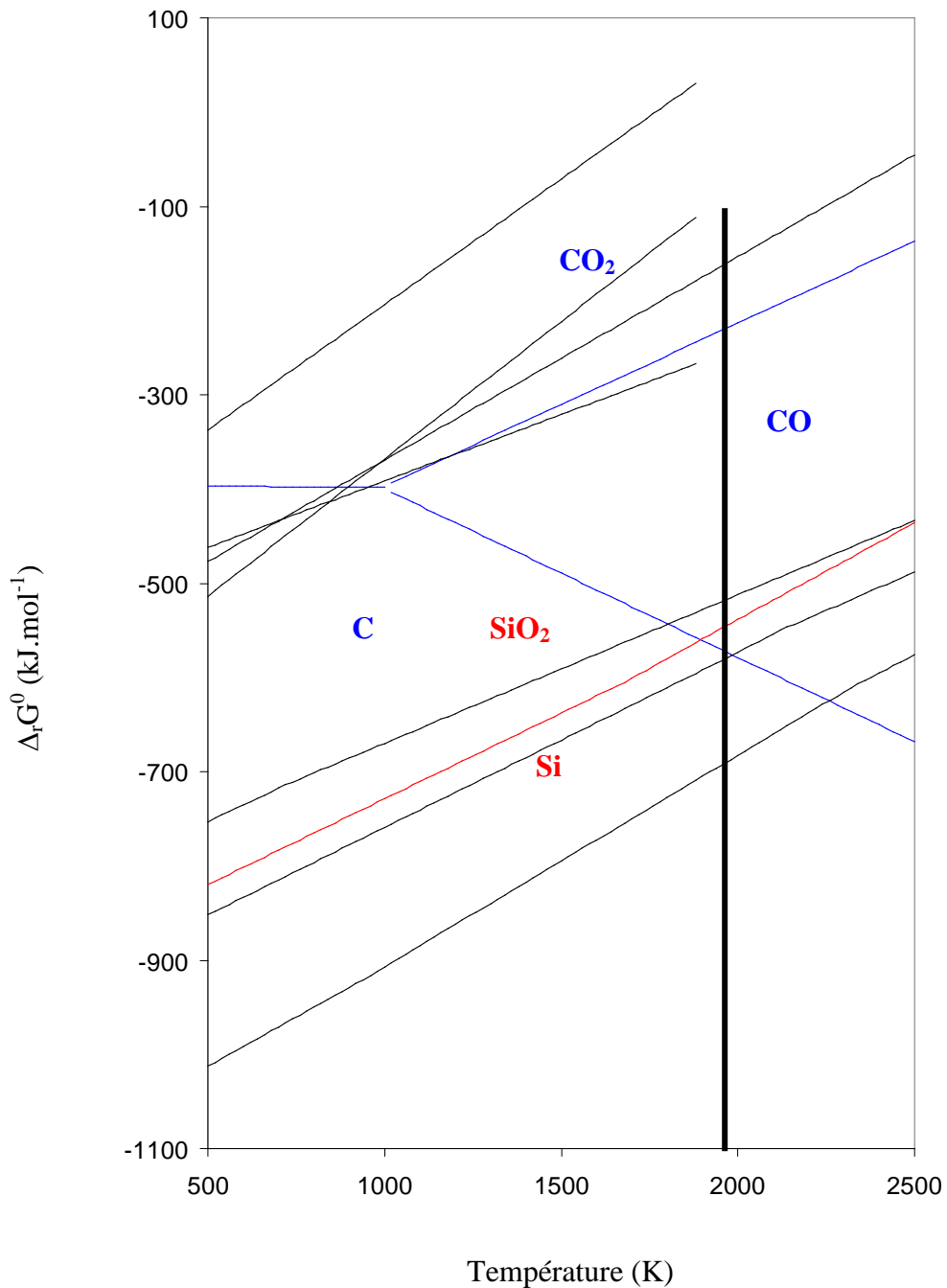
- A.3.6-** On applique les règles de Holleman. Le substituant chloro a un effet  $-I$ ,  $+M$ , il est globalement donneur et ortho/para-orienteur. Le substituant nitro a un effet  $-I$ ,  $-M$ , il est globalement accepteur et méta-orienteur. Le produit majoritaire est donc (pour des raisons stériques en plus des arguments précédents) :



- A.3.7-** Le substituant chloro est désactivant, le substituant nitro est désactivant. La polynitration est donc défavorable (contrôle cinétique).

## Partie B : Production de silicium pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques

### B.1- Obtention du silicium de qualité métallurgique (Si-MG)



**Figure 3 :** Diagramme d'Ellingham de quelques oxydes

- B.1.1-** Dans l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont supposés indépendants de la température.
- B.1.2-** Les ruptures de pente marquent le changement de la valeur de  $\Delta_r H^0$  mais surtout de  $\Delta_r S^0$  suite à un changement d'état physique de l'un des constituants (métal ou oxyde). Dans le cas du titane, à 1948 K, le titane se liquéfie, conduisant à une augmentation de l'entropie des réactifs et donc à une diminution de l'entropie de réaction. La pente  $-\Delta_r S^0$  est donc plus



importante au delà de 1948 K qu'en deçà. A 2128 K, pour des raisons tout à fait symétriques, c'est l'inverse : on assiste à une diminution de la pente.

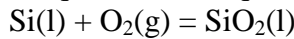
Les expressions ci-dessous permettent une rationalisation quantitative des résultats qualitatifs précédents :

$$\begin{aligned} T \leq 1948 \text{ K} \quad & \text{Ti(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s}) \\ \Delta_r G_1^0 = \Delta_f H^0_{\text{TiO}_2(\text{s})} - T \left( S^0_{\text{TiO}_2(\text{s})} - S^0_{\text{Ti}(\text{s})} - S^0_{\text{O}_2(\text{g})} \right) &= -944.7 + 0.1855T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

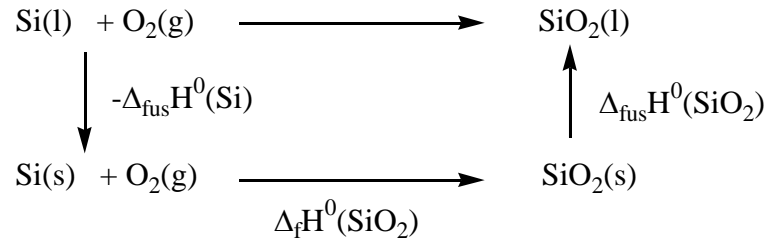
$$\begin{aligned} 1948 \text{ K} \leq T \leq 2128 \text{ K} \quad & \text{Ti(l)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s}) \\ \Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{Ti}(\text{s})} - T \left( \frac{-\Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{Ti}(\text{s})}}{T_{\text{fus}}} \right) &= -960.7 + 0.1937T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2128 \text{ K} \leq T \quad & \text{Ti(l)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{l}) \\ \Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 + \Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{TiO}_2(\text{s})} - T \left( \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{TiO}_2(\text{s})}}{T_{\text{fus}}} \right) &= -893.8 + 0.1622T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

**B.1.3-** L'équilibre chimique considéré est le suivant pour  $1883 \leq T \text{ (K)} \leq 2500$  :



On réalise un cycle de Hess :



On peut calculer l'enthalpie de réaction à 298 K, puisque l'on se place dans l'approximation d'Ellingham.

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{Si}} + \Delta_f H^0_{\text{SiO}_2(\text{s})} + \Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{SiO}_2}$$

$$\Delta_r S^0 = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{Si}}}{T_{\text{fus}}(\text{Si})} + S^0_{\text{SiO}_2(\text{s})} - S^0_{\text{Si}(\text{s})} - S^0_{\text{O}_2(\text{g})} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0_{\text{SiO}_2}}{T_{\text{fus}}(\text{SiO}_2)}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^0 = -46,0 - 910,9 + 8,5 = -948,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

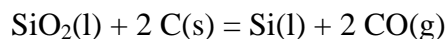
$$\Delta_r S^0 = -\frac{46,0 \cdot 10^3}{1683} + 41,8 - 205,1 - 18,8 + \frac{8,5 \cdot 10^3}{1883} = -204,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta_r G^0 = -948,4 + 0,205T \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque : Un cycle de Hess plus court peut être construit qui ne fait intervenir que la seconde étape si on considère le second équilibre donné dans le texte et non le premier.

**B.1.4-**  $T = 1700^\circ\text{C} = 1973 \text{ K}$ . À cette température, Si et  $\text{SiO}_2$  sont liquides.

Si on reporte la droite d'Ellingham que l'on vient juste de calculer sur le graphe (voir figure 3 modifiée ci-dessus, la droite d'Ellingham pour le silicium figure en rouge), on constate que CO (parties utiles des courbes de Boudouard en bleu) et Si ont un domaine commun. La réaction est donc :

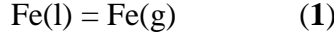


**B.1.5-** À 1973 K, les droites d'Ellingham de l'aluminium et du titane figurent en dessous de la droite figurant l'équilibre de Boudouard C/CO, ces composés ne seront donc pas réduits. Tous les

autres composés ont un point figuratif au dessus et seront donc a priori réduits. Aux vues des températures de changement d'état, on aura donc l'aluminium sous forme  $Al_2O_3(s)$  (donc pouvant être éliminé par filtration) et le phosphore sous forme  $P(g)$ .

## B.2- Affinage du silicium par un cycle fusion-solidification

**B.2.1-** Etude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution de silicium fondue par la méthode d'effusion de Knudsen



**B.2.1.a-**  $K_1^0 = \frac{P_{Fe}}{P^0 X_{Fe} \gamma_{Fe}} \quad (a)$

**B.2.1.b-**  $\Delta_{vap} G_{Fe}^0 = -RT \ln K_1^0 \quad (b)$

**B.2.1.c-** D'après les lois de Kirchhoff, les capacités calorifiques étant supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_{vap} H_{Fe}^0(T) = \Delta_{vap} H_{Fe}^0(T_0) + (C_{p_{Fe(g)}} - C_{p_{Fe(l)}})(T - T_0)$$

$$\Delta_{vap} S_{Fe}^0(T) = \Delta_{vap} S_{Fe}^0(T_0) + (C_{p_{Fe(g)}} - C_{p_{Fe(l)}}) \ln \frac{T}{T_0}$$

**B.2.1.d-**  $\Delta_{vap} G_{Fe}^0(T) = \Delta_{vap} H_{Fe}^0(T) - T \Delta_{vap} S_{Fe}^0(T)$

Donc :

$$\Delta_{vap} G_{Fe}^0(T) = \Delta_{vap} H_{Fe}^0(T_0) + (C_{p_{Fe(g)}} - C_{p_{Fe(l)}})(T - T_0) - T \Delta_{vap} S_{Fe}^0(T_0) - T(C_{p_{Fe(g)}} - C_{p_{Fe(l)}}) \ln \frac{T}{T_0}$$

**B.2.1.e-** On injecte l'équation (a) dans l'équation (b). Donc,  $\Delta_{vap} G_{Fe}^0 = -RT \ln \frac{P_{Fe}}{P^0 X_{Fe} \gamma_{Fe}}$

En remplaçant l'expression de la pression en fer par l'expression donnée dans l'énoncé :

$$\Delta_{vap} G_{Fe}^0 = -RT \ln \frac{A I_{Fe}(T) T}{P^0 X_{Fe} \gamma_{Fe}}$$

$$\frac{\Delta_{vap} G_{Fe}^0}{RT} = -\ln I_{Fe}(T) T + \ln X_{Fe} + \ln \gamma_{Fe} - \ln \frac{A}{P^0}$$

$$\text{Donc } \ln \gamma_{Fe}(T) = \ln(I_{Fe}(T) \cdot T) - \ln X_{Fe} + \frac{\Delta_{vap} G_{Fe}^0(T)}{RT} + \ln \frac{A}{P^0}$$

**B.2.1.f-** On pose  $T = T_0 = 1723 \text{ K}$ .

$$A T_0 \ln \gamma_{Fe}(T_0) = \ln(I_{Fe}(T_0) \cdot T_0) - \ln X_{Fe} + \frac{\Delta_{vap} G_{Fe}^0(T_0)}{RT_0} + \ln \frac{A}{P^0}$$

$$A T \ln \gamma_{Fe}(T) = \ln(I_{Fe}(T) \cdot T) - \ln X_{Fe} + \frac{\Delta_{vap} G_{Fe}^0(T)}{RT} + \ln \frac{A}{P^0}$$

Par différence,

$$\ln \gamma_{Fe}(T) = -\ln \gamma_{Fe}(T_0) + \ln \left( \frac{I_{Fe}(T) \cdot T}{I_{Fe}(T_0) \cdot T_0} \right) + \frac{\Delta_{vap} G_{Fe}^0(T)}{RT} - \frac{\Delta_{vap} G_{Fe}^0(T_0)}{RT}$$

Donc si les valeurs de  $\gamma_{Fe}$  et  $\Delta_{vap}G^0_{Fe}$  sont connues à 1723 K et que la valeur de  $I_{Fe}$  est mesurée à 1723 K, le coefficient d'activité du fer dans l'alliage Fe-Si fondu peut être déterminé à toute température T par une mesure de  $I_{Fe}$  à la température T et le calcul de  $\Delta_{vap}G^0_{Fe}(T)$  selon l'expression B.2.d.1.

**B.2.1.g-** Dans une solution infiniment diluée,  $\gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} = \gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}^0$ .

$$\text{Donc } \gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} = e^{-\frac{13200}{T} + 4,10}$$

$$\text{AN: } \text{À } T = 1685 \text{ K, } \gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} = e^{-\frac{13200}{1685} + 4,10} = 0,0239$$

**B.2.2-** Etude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution solide de silicium

**B.2.2.a-** Par définition,  $x_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Si} + n_{Fe}}$  soit  $n_{Si} = \frac{x_{Si} n_{Fe}}{1 - x_{Si}}$ . On pose  $n_{Fe} = 1$ .

Pour  $FeSi_A$   $x_{Si} = 0,5$  donc  $n_{Si} = 1$ , d'où la formule brute de  $FeSi_A = FeSi$

Pour  $FeSi_B$   $x_{Si} = 0,67$  donc  $n_{Si} = 2$ , d'où la formule brute de  $FeSi_B = FeSi_2$

**B.2.2.b-** I 2 phases solides non-miscibles  $FeSi(s)$  et  $FeSi_2(s)$

II 2 phases solides non-miscibles  $Si(s)$  et  $FeSi_2(s)$

III 2 phases solides non-miscibles  $FeSi(s)$  et  $\beta\text{-}FeSi_2(s)$

IV 2 phases solides non-miscibles  $Si(s)$  et  $\beta\text{-}FeSi_2(s)$

V 2 phases solides non-miscibles  $FeSi_2(s)$  et  $\beta\text{-}FeSi_2(s)$

VI 1 phase solide  $\beta\text{-}FeSi_2(s)$

VII 1 phase liquide contenant  $Fe(l)$  et  $Si(l)$  + 1 phase solide  $FeSi(s)$

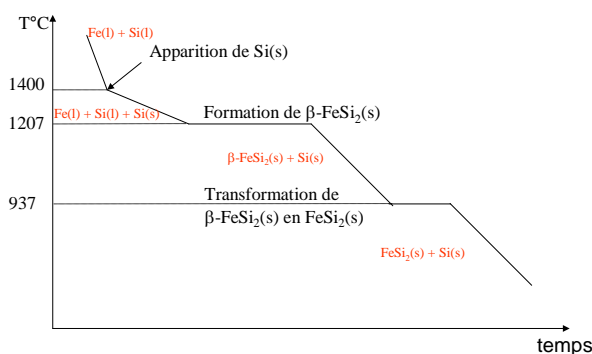
VIII 1 phase liquide contenant  $Fe(l)$  et  $Si(l)$  + 1 phase solide  $Si(s)$

IX 1 phase liquide contenant  $Fe(l)$  et  $Si(l)$  + 1 phase solide  $\beta\text{-}FeSi_2(s)$

X 1 phase liquide contenant  $Fe(l)$  et  $Si(l)$  + 1 phase solide  $\beta\text{-}FeSi_2(s)$

XI 1 phase liquide contenant  $Fe(l)$  et  $Si(l)$

**B.2.2.c-** Allure de la courbe de refroidissement d'un mélange  $x_{Si} = 0,95$  :



En rouge figurent les phases en présence dans chaque partie de courbe. En noir figurent les événements marquant les changements de pente.

**B.2.2.d-** D'après la règle des phases de Gibbs,  $v = n - r + 2 - \varphi$  ( $n$  = nombre de constituants physico-chimiques,  $r$  = nombre de relations,  $\varphi$  nombre de phases dans le système). Donc  $v = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$ . Deux paramètres intensifs sont nécessaires pour définir l'état d'équilibre du système. Le diagramme est ici isobare, donc un seul paramètre

supplémentaire permet de définir la composition du système (la température par exemple).

**B.2.2.e-** La solubilité du fer dans le silicium solide est faible donc  $x_{Si}$  est proche de 1. Entre 1223 K (950°C) à 1473 K (1200°C), le point figuratif du système se trouve donc dans le domaine IV qui est le domaine d'existence de 2 phases solides non-miscibles Si(s) et  $\beta\text{FeSi}_2$ (s). L'hypothèse de la réaction de formation de  $\beta\text{FeSi}_2$ (s) est donc réaliste.

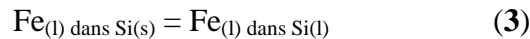
**B.2.2.f-**  $\Delta_r G^0_2 = -RT \ln K^0_2 = RT \ln a_{Fe(eq)}$

**B.2.2.g-**  $\ln a_{Fe(eq)} = -\frac{70600}{RT} + \frac{7,81}{R}$

**B.2.2.h-** AN :  $\ln \gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} = \frac{27900}{1685} - 8,34 = 8,22$   
 $\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} = 3706,5$

**B.2.3-** Détermination du coefficient de ségrégation du fer dans les mélanges fer-silicium

On considère une solution de fer dans le silicium infiniment diluée à 1723 K. Dans ces conditions, l'équilibre suivant s'établit :



**B.2.3.a-** A l'équilibre,  $\mu_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} = \mu_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}$

**B.2.3.b-** Pour une solution solide ou liquide de fer dans le silicium, le potentiel chimique du soluté dans la phase condensée solide ou liquide s'écrit :

$$\mu_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} = \mu^*_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} + RT \ln a_{Fe, Si(s)}$$

$$\mu_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} = \mu^*_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} + RT \ln a_{Fe, Si(l)}$$

L'activité s'écrit dans chacun des cas comme le produit de la fraction molaire et du coefficient d'activité.

$\mu^*$  est un potentiel chimique du fer dans le silicium lorsque la fraction molaire en Fe tend vers 1 autrement dit lorsque Fe est pur. Les deux potentiels chimiques sont donc égaux.

Donc en utilisant la relation établie en B.2.3.a,  $a_{Fe, Si(s)} = a_{Fe, Si(l)}$

Soit encore en exprimant l'activité en fonction de la fraction molaire:

$$\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} X_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} = \gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} X_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}$$

**B.2.3.c-** Par définition,  $k = \frac{X_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}}{X_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}}$ . Donc en injectant la relation établie en B.2.3.b,

$$k = \frac{\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}}{\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}}$$

**B.2.3.d-** AN :  $k = \frac{0,02390}{3706,5} = 6,44.10^{-6}$

k est une grandeur sans unité, c'est l'analogie d'un coefficient de partage entre deux phases organiques.

**B.2.3.e-** On suppose que l'on dispose de 1 mol de silicium solide Si-MG. Ce solide contient  $n_{Fe} = 1,3 \cdot 10^{-4}$  mol de fer. On place le métal dans des conditions telles que l'équilibre solide-liquide pour le silicium soit possible,  $n_{Fe} = n_{Fe \text{ dans } Si(l)} + n_{Fe \text{ dans } Si(s)}$ .

$$k = \frac{n_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}}{n_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}}$$

Donc restent dans la partie Si(s) :  $n_{Fe \text{ dans } Si(s)} = \frac{n_{Fe}}{1 + \frac{1}{k}}$ , soit

$$n_{Fe \text{ dans } Si(s)} = 8,37 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

Donc après un cycle de fusion-solidification, il reste  $8,37 \cdot 10^{-3}$  ppma de fer dans le silicium. Cette purification est insuffisante, il faut refaire un cycle.

À l'issue du second cycle, par le même raisonnement, on obtient  $5,39 \cdot 10^{-8}$  ppma (ou

plus généralement pour n cycles,  $n_{Fe \text{ dans } Si(s)} = \frac{n_{Fe}}{\left(1 + \frac{1}{k}\right)^n}$ ).

On constate que cette purification est relativement inefficace, on préférera dans le cas du fer, procéder à une lixiviation acide pour éliminer le fer et faire ensuite un seul cycle de fusion solidification.

## Partie C : Fabrication d'une diode moléculaire sur une surface de silicium hydrogénée

### C.1- Eléments d'atomistique

**C.1.1-** C  $1s^2 2s^2 2p^2$

Si  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

**C.1.2-** Ces éléments sont situés l'un en dessous de l'autre dans la colonne IV de la classification périodique des éléments.

**C.1.3-**  $Z^* = 14 - 3 \cdot 0,35 - 8 \cdot 0,85 - 2 \cdot 1 = 4,15$

**C.1.4-** Il s'agit du niveau  $n = 3$   $E_n = -\frac{Z^{*2}}{3^2} \frac{m_e \cdot q_e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2}$

AN :  $E_n = -4,17 \cdot 10^{-18} \text{ J}$  ;  $E_n = -26,06 \text{ eV}$   $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  avec  $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$E_1$  est l'énergie nécessaire pour arracher un e- de l'atome d'hydrogène (Rydberg).

**C.1.5-**  $EI = -E_n = 26,06 \text{ eV}$

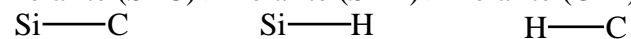
**C.1.6-** Après arrachement de l'électron, il y a réorganisation énergétique des électrons restants dans  $Si^+$ , la charge effective du noyau ou écrantage ayant été modifiés. Ceci est d'autant plus important pour les atomes non-hydrogénéoïdes comme le silicium.

**C.1.7-**  $\chi = \frac{EI + AE}{2}$  avec EI potentiel de première ionisation, AE affinité électronique

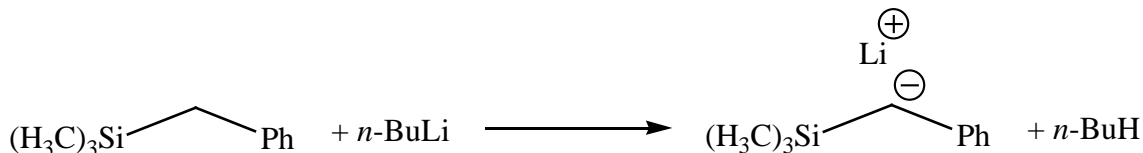
**C.1.8-** AN :  $\chi = \frac{1,39 + 8,2}{2} = 4,795$

**C.1.9-** En considérant les électronégativités relatives des différents éléments dans l'échelle de Pauling :

Polarité (Si-C) > Polarité (Si-H) > Polarité (C-H)



**C.1.10-** Le carbanion silylé se forme selon la réaction suivante :

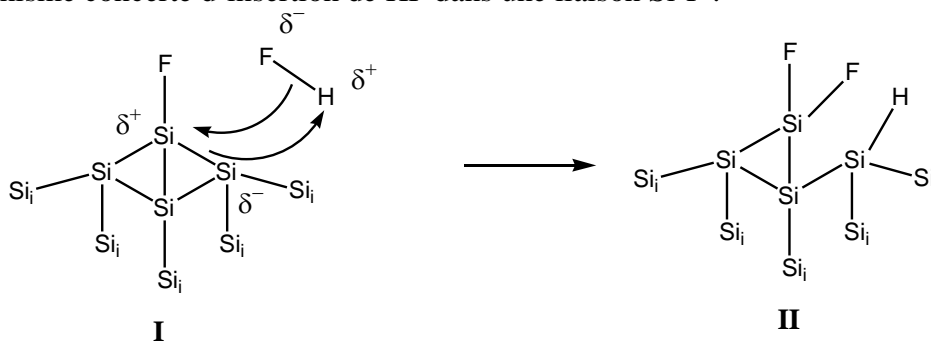


$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{Ph}$  est stabilisé par effet mésomère avec le noyau benzénique

$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{Ph}$  est stabilisé par effet mésomère avec le noyau benzénique, mais également par la délocalisation de la charge négative du carbanion sur les orbitales d du silicium. Ce second effet augmente la stabilité du carbanion.

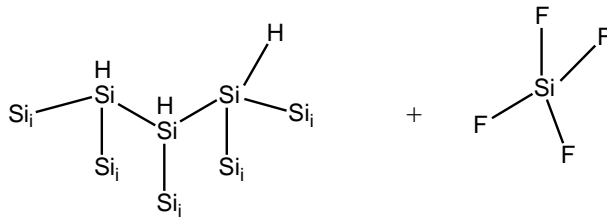
## C.2- Préparation du silicium hydrogéné

**C.2.1-** Mécanisme concerté d'insertion de HF dans une liaison Si-F :



Le silicium lié au fluor est légèrement plus électronégatif que le silicium lié à d'autres atomes de silicium. L'origine en est le caractère fortement inductif attracteur du fluor, élément le plus électronégatif de la classification périodique.

**C.2.2-** Les composés silylés formés sont :



### III

**C.2.3-** Au cours de cette réaction, 3 liaisons H-F sont rompues ainsi que 3 liaisons Si-Si. Par contre 3 liaisons Si-H et 3 liaisons Si-F sont formées.

$$\text{Donc } \Delta_r H^0 = 3(D_{\text{Si-Si}} - D_{\text{Si-F}} - D_{\text{Si-H}} + D_{\text{H-F}})$$

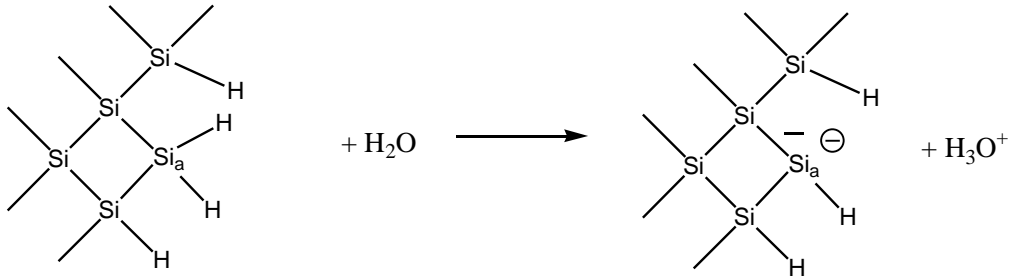
$$\text{AN : } \Delta_r H^0 = -357 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**C.2.4-**  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \approx \Delta_r H^0 < 0$

La réaction est donc thermodynamiquement favorable.

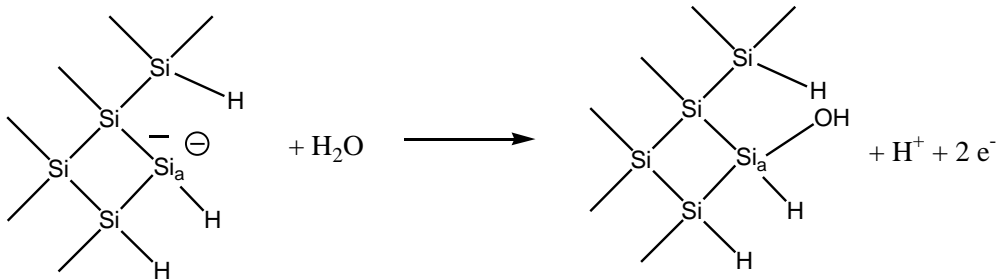
**C.2.5-**

**C.2.5.a-** Réaction acido-basique 1 :

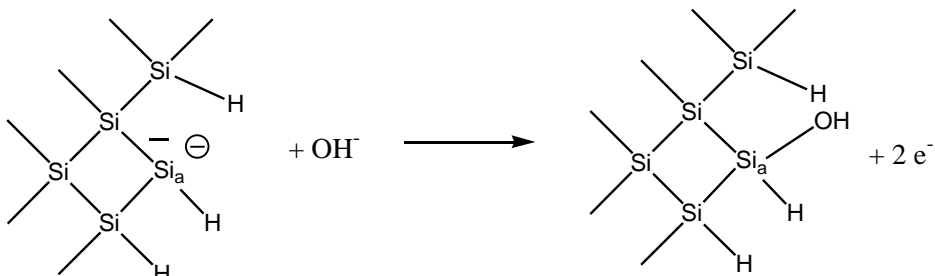


### IV

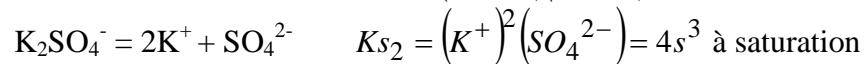
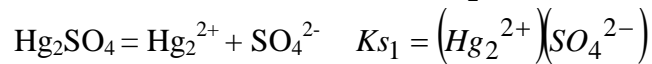
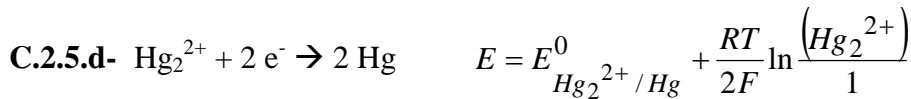
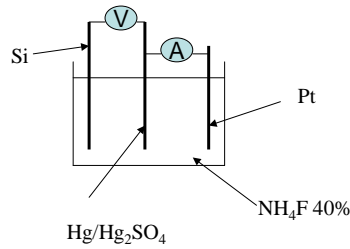
**C.2.5.b-** Demi-équation redox correspondant à la réaction 2 :



ou en milieu basique



**C.2.5.c-** Montage à trois électrodes :



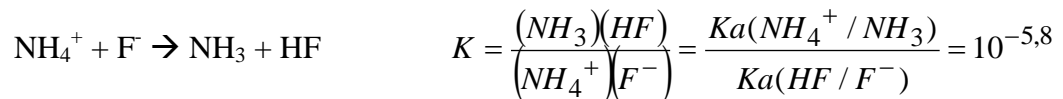
Remarque: Dans cette dernière égalité, on suppose que la concentration en sulfate apportée par le sulfate mercurique est négligeable devant celle apportée par la saturation en sulfate de potassium. Cette hypothèse est justifiée par l'ordre de grandeur relatif des deux constantes  $Ks_1$  et  $Ks_2$ , mais aussi par les conditions expérimentales qui privilégient un excès de sulfate de potassium.

Donc  $E_{ESS} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Ks_1}{\left(\frac{Ks_2}{4}\right)^{\frac{1}{3}}}$

AN :  $E_{ESS} = 0,796 + \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-6,25}}{\left(\frac{10^{0,116}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}} = 0,617$

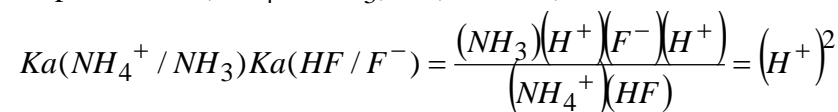
Le potentiel est donc constant ; il s'agit bien d'une électrode de référence à saturation en sulfate de potassium.

**C.2.5.e-** La réaction prépondérante s'écrit :



La concentration en  $\text{NH}_3$  et  $\text{HF}$  est identique à l'équilibre.

Le produit  $Ka(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)Ka(\text{HF} / \text{F}^-)$  s'écrit :

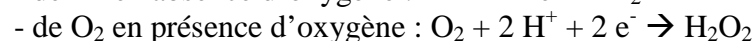
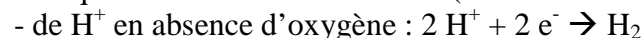


Donc  $pH = \frac{pKa(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) + pKa(\text{HF} / \text{F}^-)}{2}$

AN:  $pH = 6,35$

Cette solution est un pseudo-tampon, peu sensible à la dilution.

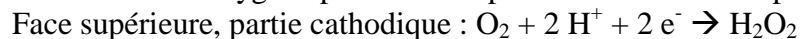
**C.2.5.f-** Lorsque le silicium est la cathode (densité de courant négative), on a réduction :



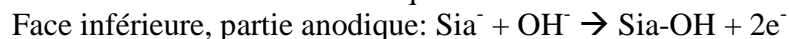


**C.2.5.g-** Le phénomène de palier correspond à la diffusion limitante d'espèces électroactives, à savoir dans le cas précis d'ions hydroxyde sur la surface de silicium hydrogénée (voir question C.2.5.b).

**C.2.5.h-** Un gradient de concentration en oxygène s'établit. L'oxygène a une concentration plus importante en surface et donc à proximité de la face supérieure de la plaque. La réduction de dioxygène peut donc se produire sur la face supérieure :



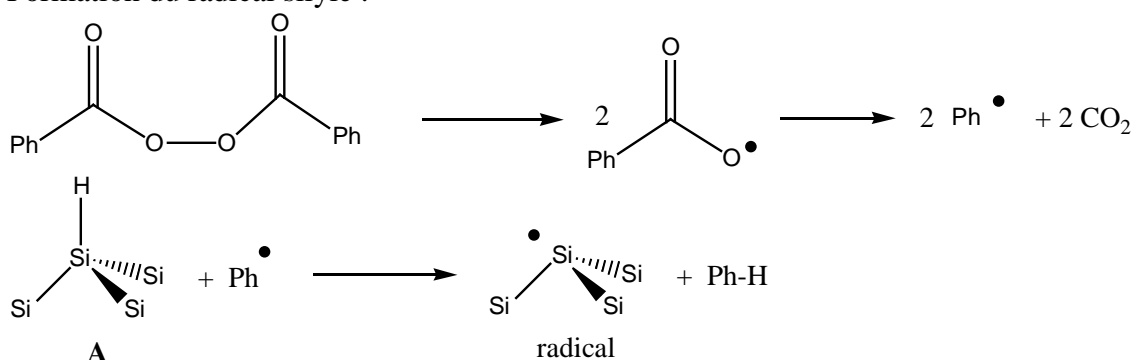
Les électrons consommés sur la face supérieure ont été produits par oxydation de la face inférieure selon la demi-équation :



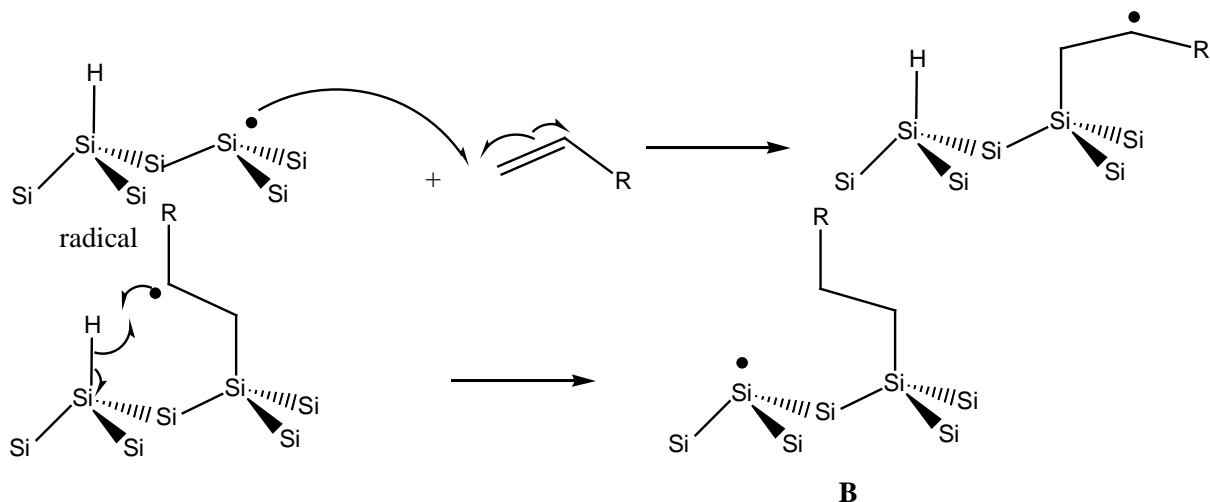
Les silanols se formeront donc sur la face inférieure, surface la moins en contact avec l'oxygène. La face supérieure, partie cathodique sera la surface hydrogénée plane.

### C.3- Fonctionnalisation du silicium hydrogéné

**C.3.1-** Formation du radical silyle :



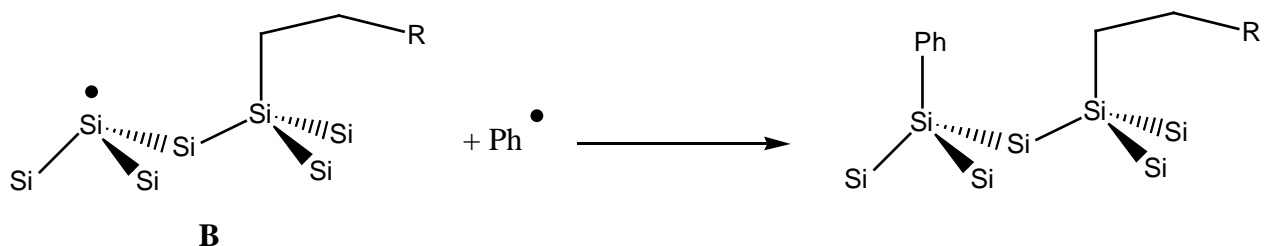
**C.3.2-** La réaction de propagation s'écrit :



Formation du radical le plus stable (radical le plus substitué, stabilisé ici par des effets inductifs donneurs des groupements alkyles) et résultant de l'attaque sur le carbone stériquement le moins encombré. Ces deux arguments conciliants expliquent la régiosélectivité observée. La géométrie du cycle à 6 atomes de l'intermédiaire conduisant à la formation de **B** permet d'expliquer le transfert de proton intramoléculaire de la seconde étape.

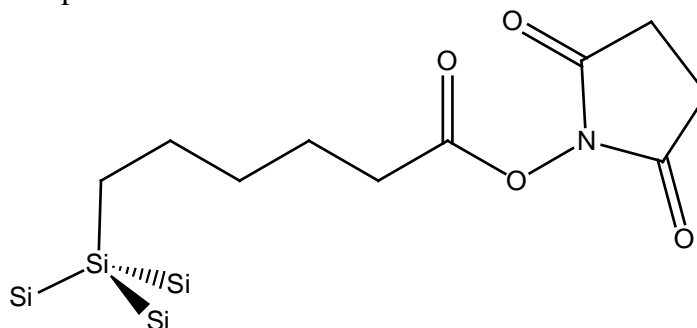
**C.3.3-** L'étape de terminaison consiste en la recombinaison de radicaux.

Exemple :



**C.3.4-** Le toluène est un solvant aprotique, très peu polaire. La formation de charges intermédiaires n'est donc pas propice. On peut donc penser que la réaction est radicalaire, comme dans le cas du peroxyde de benzoyle.

**C.3.5-** La surface de silicium après réaction est constituée des motifs suivants :

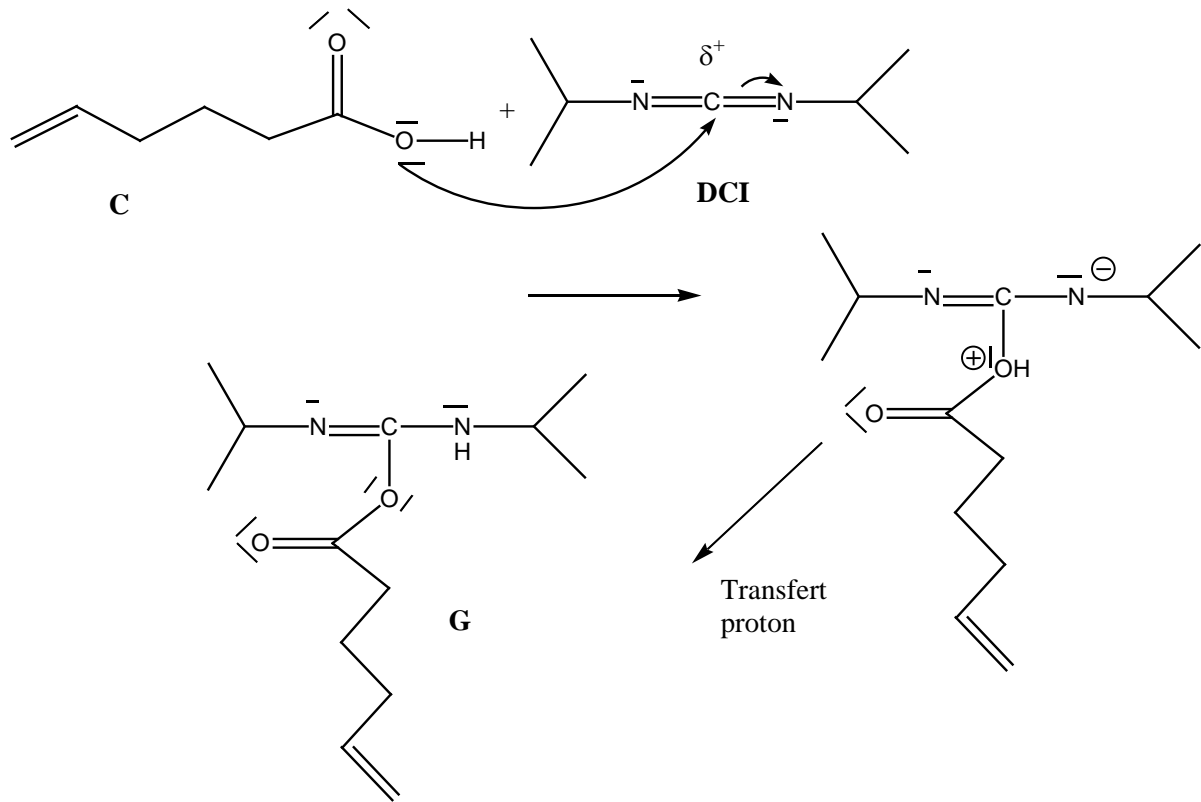


**D**

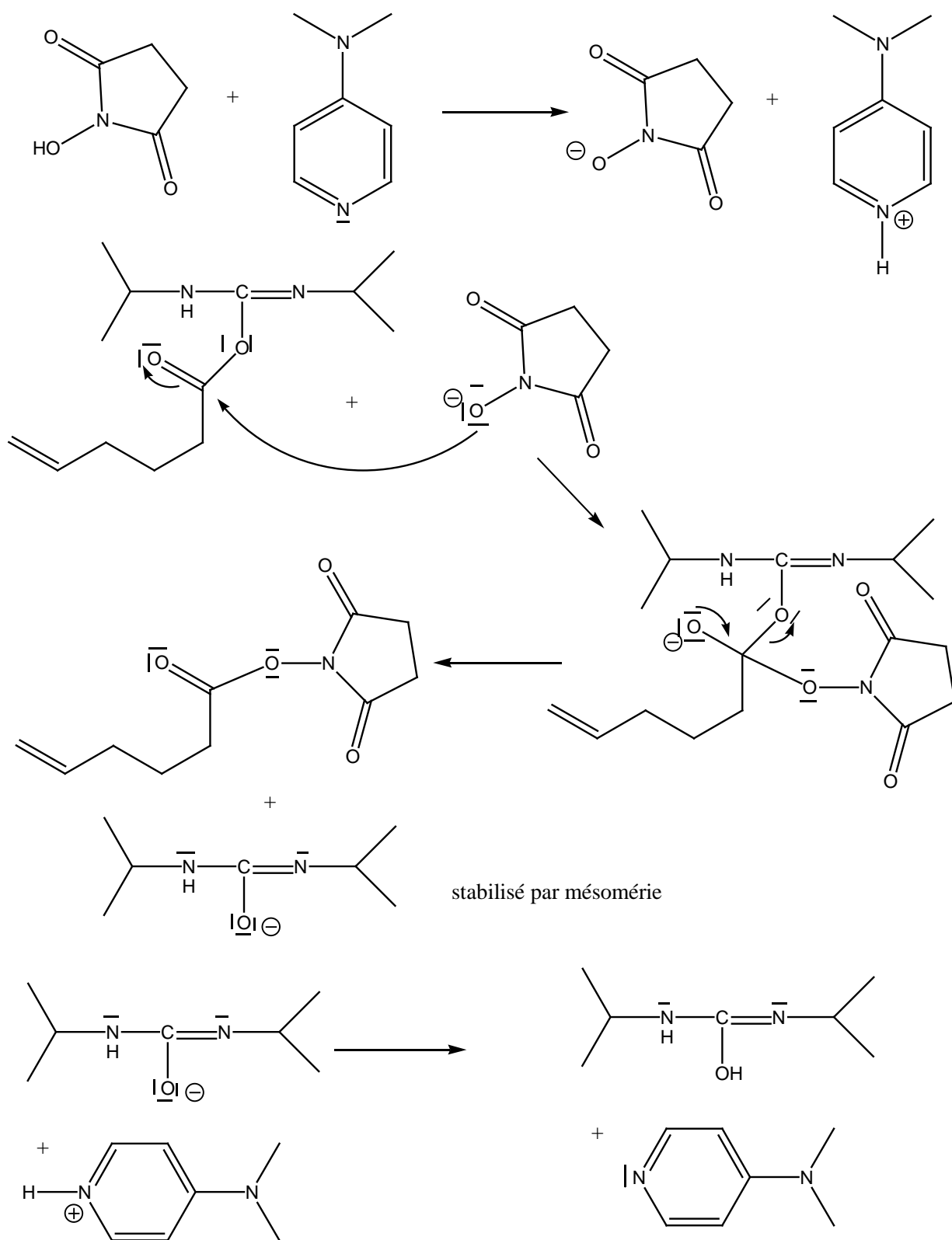
**C.3.6-** La spectroscopie infrarouge est une spectrométrie d'absorption qui permet de déterminer les fréquences rovibrationnelles des molécules. En pratique sur les molécules organiques complexes, on enregistre les fréquences d'élongation et de distorsion de liaisons. Une onde électromagnétique de nombre d'onde  $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  et d'intensité  $I_0$  traverse un échantillon. L'intensité transmise est alors  $I$ . Le spectromètre IR mesure la transmittance, à savoir  $I/I_0$  pour chaque longueur d'onde utilisée. L'intensité de la bande est proportionnelle à la quantité d'espèce présente selon une loi du type Beer-Lambert et de plus la fréquence de la bande permet de quantifier la force de la liaison dans un modèle de Hooke (et ainsi de comparer les forces des liaisons dans les molécules organiques).

**C.3.7-** La bande à  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  d'un groupement ester. La bande à  $2928\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison  $\text{C}_{\text{tétra}}\text{-H}$  (une liaison  $\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$  donnerait lieu à une bande entre  $3000$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ ). Ces données sont en accord avec la structure proposée à la question **C.3.5**.

**C.3.8-** Mécanisme du couplage DCI/acide 5-hexénoïque :



**C.3.9-** Il s'agit d'une transestérification :



**C.3.10-** Le DCI a permis de rendre le carbone du groupement carboxyle plus électrophile (activation) pour une attaque par le succinimide.

**C.3.11-** La silice présente des sites acides de type Si-OH et basiques de type SiO<sup>-</sup>.

**E** peut former des liaisons hydrogène avec la silice (hydroxyle carboxylique avec les sites basiques de la silice et carbonyle avec les sites acides). **E** est une molécule polaire.

**F** peut former des liaisons hydrogène avec la silice (hydroxyle avec les sites basiques de la silice et carbonyle avec les sites acides de la silice). **F** est une molécule polaire.

**C** peut former des liaisons hydrogène avec la silice (carbonyles avec les sites basiques de la silice). **C** est une molécule peu polaire.

Si on classe ces interactions, **E** et **F** interagissent plus fortement avec la silice que **C**.

Les solvants peuvent être classés par polarité croissante : cyclohexane < dichlorométhane < éthanol. L'éthanol peut former des liaisons hydrogène avec tous les substrats.

Avec le cyclohexane, tous les substrats resteront accrochés sur la silice. Avec l'éthanol, les substrats risquent d'être tous entraînés et la séparation peu efficace. Le dichlorométhane a une polarité suffisante pour entraîner **C** alors que **E** et **F** resteront fixés sur la colonne, il apparaît donc comme l'éluant le plus adapté pour la séparation chromatographique.

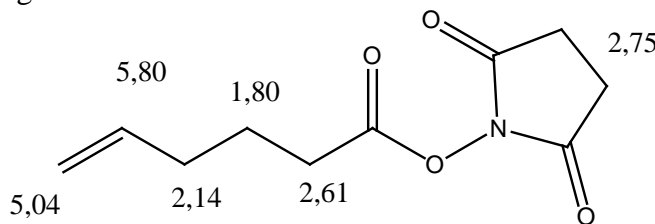
**C.3.12-** On doit déterminer le réactif limitant lors de la synthèse :

Réactif	<b>E</b>	<b>F</b>	DCI	DMAP	<b>C</b>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	114,14	115,09	126,20	122,17	211,21
Masse introduite (g)	3,0	3,327	3,649	0,353	3,2
Quantité de matière (mol)	0,0263	0,0289	0,0289	0,0028	0,0152

$$r = \frac{n_C}{n_E} \text{ car la stœchiométrie de la réaction est 1.}$$

D'où un rendement de 57,6%.

**C.3.13-** Sur la base des déplacements chimiques, les protons éthyléniques peuvent être attribués aux signaux entre 5 et 6 ppm. L'intégrale permet de les attribuer spécifiquement. Les protons du cycle succinimide sont tous équivalents et doivent intégrer pour 4 protons, ils correspondent au signal à 2,75 ppm. Le méthylène central est le moins exposé à des groupes électro-négatifs, il s'agit du signal le plus blindé (1,80 ppm). La multiplicité des raies permet d'attribuer les protons des méthylènes restants sans ambiguïté. Les déplacements chimiques, intégrales et multiplicité des signaux sont donc en accord avec la formule développée de **C**.

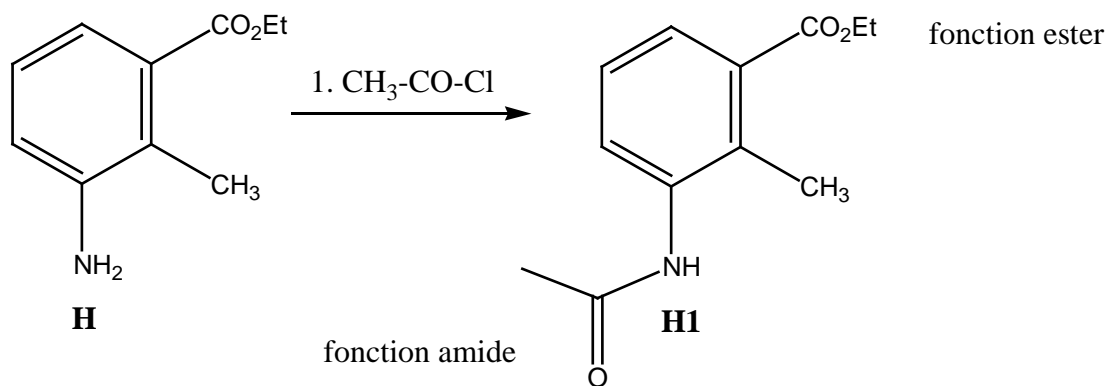


**C**

#### **C.4- Préparation de l'assemblage moléculaire $\pi-\sigma$**

**C.4.1-** Transformation de **H** en **I** :

**C.4.1.a-** Produit **H1** :

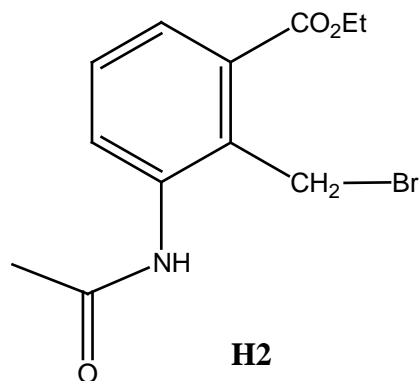


**C.4.1.b-** Voir ci-dessus.

**C.4.1.c-** Le chlorure d'éthanyle et les chlorures d'acide, de manière générale, sont les dérivés d'acide les plus réactifs. L'effet inductif attracteur du chlore rend notamment le carbone plus électrophile.

**C.4.1.d-** Absence d'eau qui hydrolyserait le chlorure d'éthanyle et le rendrait moins actif vis-à-vis de l'addition nucléophile.

**C.4.1.e-** Intermédiaire **H2** :



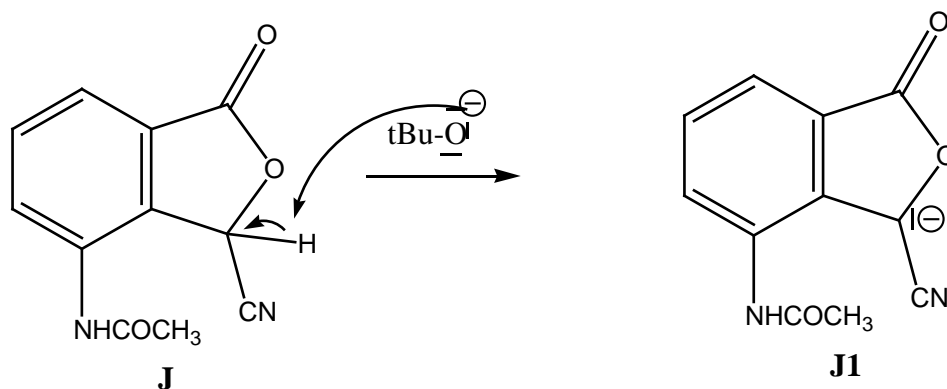
**C.4.1.f-** La troisième étape qui permet d'obtenir le composé **I** est une substitution nucléophile aliphatique.

**C.4.1.g-** Il s'agit du mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$ , puisque le carbone qui subit l'attaque nucléophile est primaire.

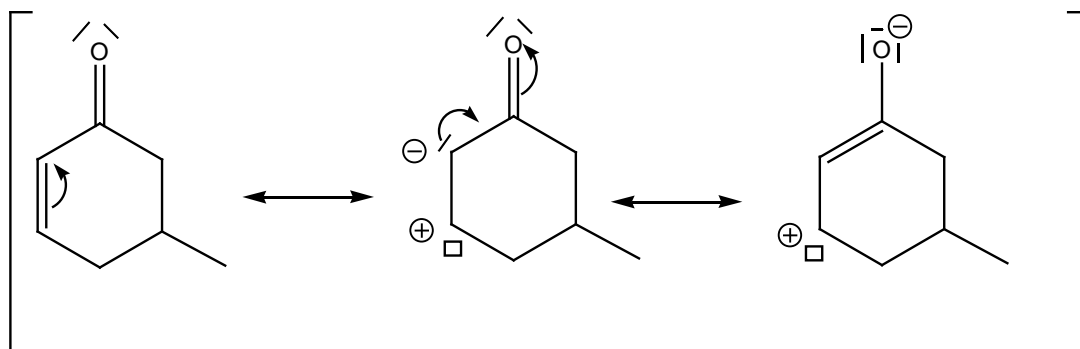
**C.4.2-** Passage de **J** à **K** :

**C.4.2.a-**  $\text{tBuO}^-$  est une base de Brönsted, une base de Lewis et un nucléophile.

**C.4.2.b-** Structure de **J1** :



**C.4.2.c-** Formule(s) mésomère(s) de la molécule de cyclohexènone :



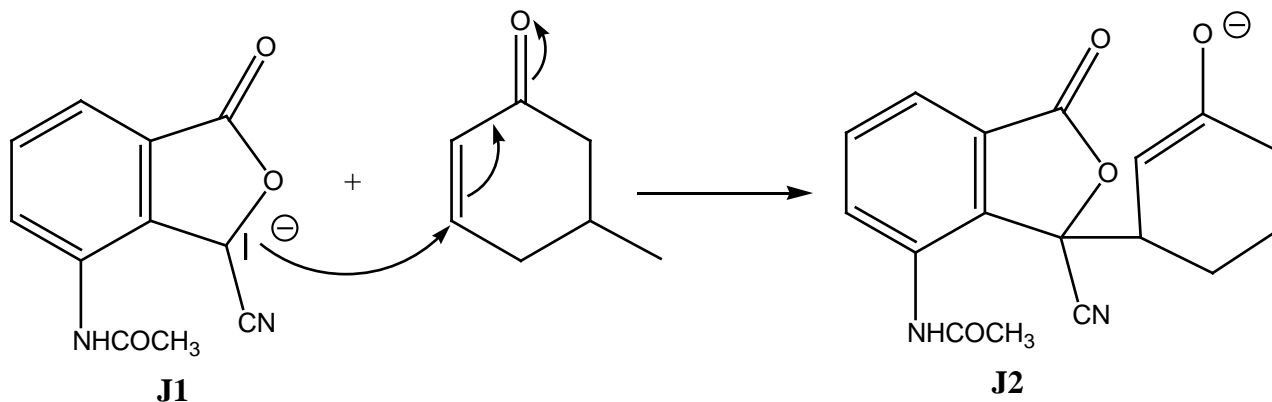
**C.4.2.d-** Orbitales de la molécule de cyclohexènone :

HO = orbitale d'énergie  $\alpha + \beta$

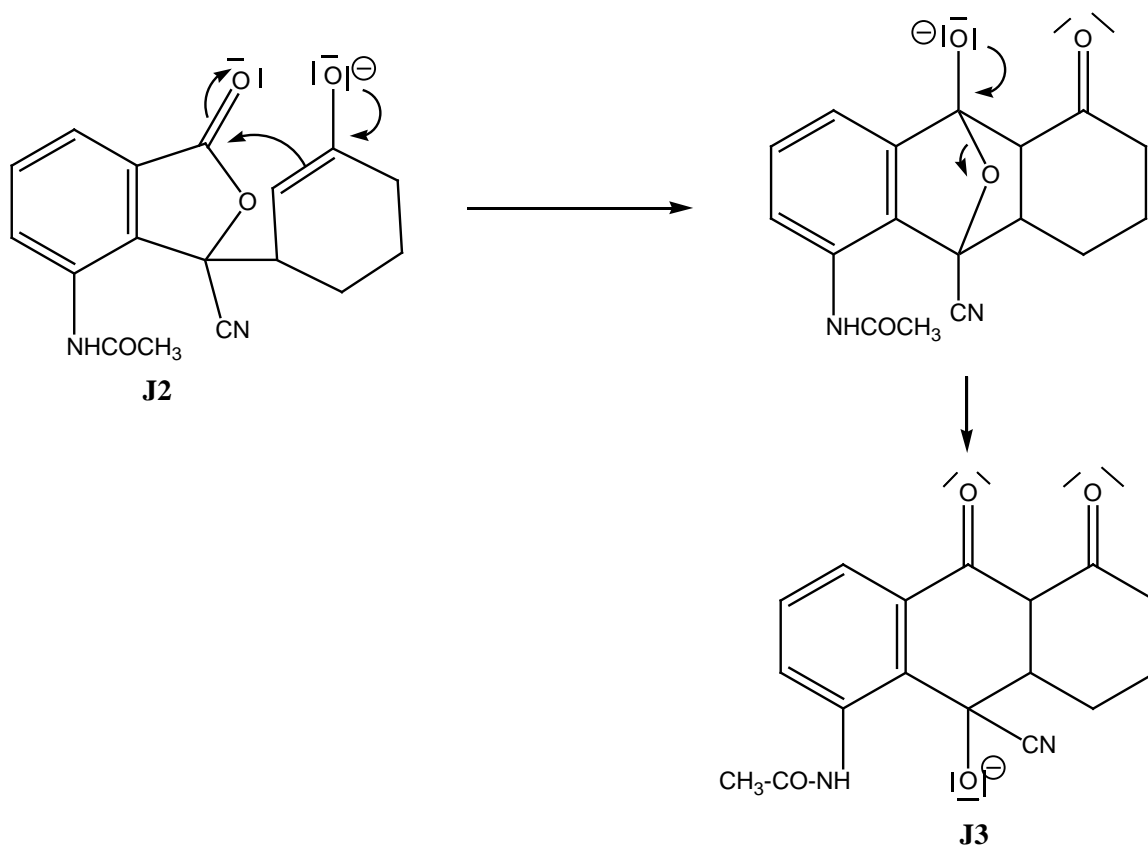
BV = orbitale d'énergie  $\alpha - 1,53 \beta$

**C.4.2.e-** La cyclohexènone est l'électrophile et intervient par sa BV (le carbanion **J1** est le nucléophile et intervient par sa HO).

**C.4.2.f-** L'interaction a lieu entre orbitales de coefficients les plus élevés sous contrôle orbitalaire. L'attaque du carbanion se fera donc sur le carbone C4. L'intermédiaire **J2** ainsi formé est donc :



**C.4.2.g-** Formation de **J3** :



**C.4.3-** On procède en deux étapes : hydrolyse de la fonction amide en milieu basique (avec la soude) par exemple, puis formation d'une nouvelle fonction amide par addition de  $C_7H_{15}COCl$ .

### **C.5- Greffage de l'assemblage moléculaire $\pi$ - $\sigma$ sur la surface de silicium fonctionnalisée**

**C.5.1-** La réaction de couplage entre **L** et **D** est une réaction d'estérification, le groupement succinimide ayant activé le carbonyle **D** vis-à-vis d'une attaque nucléophile par le phénol de **L**.

**C.5.2-** Un milieu basique permettra de passer du phénol à l'ion phénolate plus nucléophile.

**C.5.3-** Le succinimide **F** est un autre produit de la réaction.