

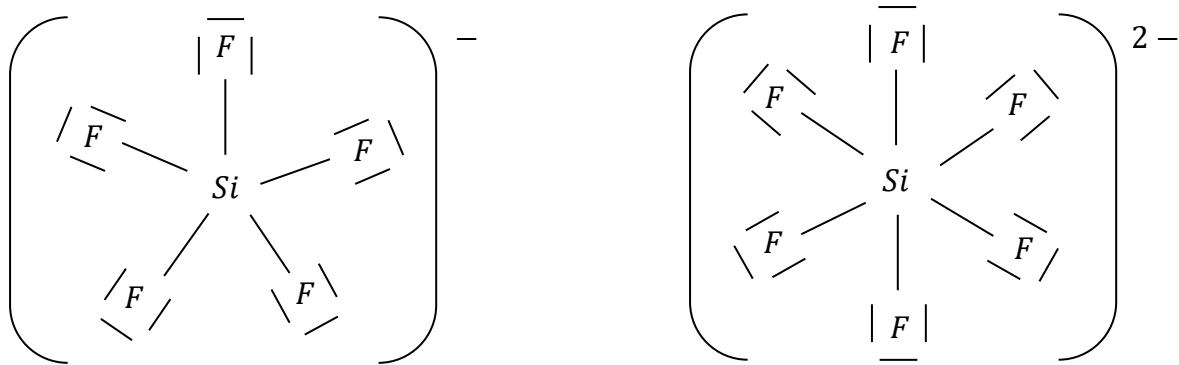
1 & 2)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ Les quatre électrons de la couche 3 sont ceux de valence.

Le remplissage des couches (n) et sous-couches (n, l) s'effectue à **énergie croissante**.

Celle-ci augmente quand $n + l$ croît, à $n + l$ constant le remplissage se fait à n croissant (Klechkowski).

Les électrons occupent le **maximum de cases quantiques** (n, l, m_l) (Hund) avant de s'apparier en se distinguant par leur quatrième nombre quantique $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (Pauli).

Avant l'appariement, tous les électrons d'une sous-couche ont le **même** m_s .



3) La coordinence d'un atome central est le **nombre d'atomes les plus proches** de cet atome central. Dans le cas de la structure diamant, elle est égale à **4** (site tétraédrique).

4) Les atomes se touchent sur la diagonale des petits cubes : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2r_{Si} \rightarrow a = 545 \text{ pm}$

5) Le nombre d'atomes par maille est $8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} + 4 = 8 \rightarrow \mu_{Si} = \frac{8M_{Si}}{N_A a^3} = 2,3 \text{ g.cm}^{-3}$

6) Le nombre d'oxydation du silicium vaut **0** dans Si et **IV** dans les trois autres espèces $\rightarrow 1 = Si$
L'acide du couple $H_4SiO_4/H_3SiO_4^-$ est H_4SiO_4 donc $2 = H_4SiO_4$ $3 = H_3SiO_4^-$ $4 = H_2SiO_4^{2-}$

7) $H_4SiO_4 + 4 e^- + 4 H^+ \rightleftharpoons Si + 4 H_2O$ $E = -0,951 - 0,06 pH + 0,015 \log C_2$ (V)

8) D'après l'ordonnée de D , $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

9) Au niveau des frontières verticales, il y équi-partition entre l'acide et la base d'un couple $\rightarrow pH = pK_a$

$$pK_{a1} = 9,8 \quad pK_{a2} = 13,1$$

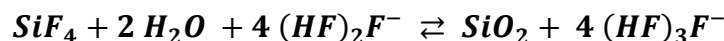
10) $H_3SiO_4^- + 4 e^- + 5 H^+ \rightleftharpoons Si + 4 H_2O \rightarrow E = -0,849 - 0,075 pH$ (V)

$H_2SiO_4^{2-} + 4 e^- + 6 H^+ \rightleftharpoons Si + 4 H_2O \rightarrow E = -0,653 - 0,090 pH$ (V)

11) A l'anode, on a l'oxydation du silicium : $Si + 12 (HF)_2F^- \rightleftharpoons SiF_4 + 4 e^- + 8 (HF)_3F^-$

A la cathode, on a la réduction du dioxygène : $O_2 + 4 e^- + 12 (HF)_3F^- \rightleftharpoons 2 H_2O + 16 (HF)_2F^-$

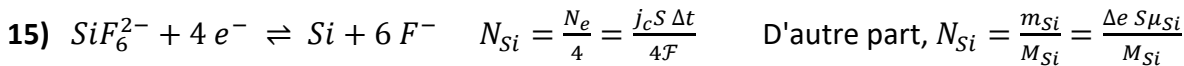
12) L'électrolyte étant composé de fluor et d'hydrogène, on pense à la précipitation de SiO_2 :



L'équation globale de la pile est $Si + O_2 \rightleftharpoons SiO_2$ (Tout ça pour ça ...)

13) **A fort courant de décharge**, le solide se dépose par "gros" paquets et ne recouvre donc pas la totalité de la surface de l'électrode. Les échanges électroniques restent possibles, **c'est le cas le plus favorable**.

14) L'alimentation en $SiCl_4$ laisse penser que le gaz dégagé à l'anode est le **dichlore Cl_2** .



On en déduit que la vitesse de croissance $\frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{j_c M_{Si}}{4F \mu_{Si}} = \mathbf{32 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}} = \mathbf{0,11 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}}$

16) $\Delta_r G^0(T) = -904 + 0,177 T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \rightarrow K(298 \text{ K}) = e^{344} \gg 1$ **La réaction est très avancée**
La réaction est **exothermique**, la constante d'équilibre **diminue si $T \nearrow$** (Loi de Van 't Hoff)

[**Ne pas prendre la mauvaise habitude de raisonner avec $\Delta_r G^0(T)$** !

La fonction $K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$ est évidemment décroissante quand $\Delta_r G^0(T)$ croît avec T ,
mais dans un cas où au contraire $\Delta_r G^0(T)$ décroît avec T , on ne pourrait rien conclure !]

17) $x(x + A) = Bt$ Si $x \ll a \rightarrow x(t) = \frac{B}{A}t$ La vitesse de croissance est **constante**

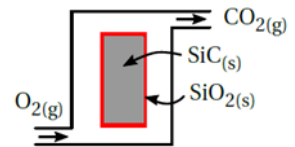
Si $x \gg a \rightarrow x(t) = \sqrt{Bt}$ La vitesse de croissance est **de plus en plus lente**

On peut interpréter cela en imaginant que la surface à couvrir (cylindrique ?) est de plus en plus grande.

18) La passivation correspond à la formation d'une couche d'oxyde protectrice **solide**, c'est la réaction (2)

19) **La température et la pression** sont les deux paramètres principaux d'influence pour ces équilibres.

20) **La totalité de la surface** du carbure de silicium doit être oxydée.



Il faut des conditions **homogènes** en pression, température, état de surface ...