

Corrigé. Etude de différents diagrammes

I. Etude de diagrammes de phases de corps purs

Première partie. Diagramme de phases du phosphore

1. Il faut manipuler le phosphore blanc avec précaution car c'est un poison. Il s'enflamme spontanément à l'air ; par conséquent on le met dans de l'eau pour éviter qu'il ne s'enflamme.

2. Il s'agit d'un retard à la solidification, c'est le phénomène de *surfusion*. Il existe aussi un retard à la vaporisation, on dit alors que le liquide est *surchauffé* ; un retard à la liquéfaction (vapeur sursaturée) ; un retard à la condensation.

On n'a pas mis en évidence expérimentalement de retard à la fusion ni à la sublimation.

3. Soit m la masse initiale de liquide. Tout le phosphore se solidifie. On a donc les transformations isobares : liquide $\theta_1 \rightarrow$ solidification $\theta_f \rightarrow$ solide θ .

$$Q_1 = mc_l (\theta_f - \theta_1) \quad Q_2 = -m L_f \quad Q_3 = mc_s (\theta - \theta_f).$$

Comme l'enceinte est adiabatique, on peut écrire $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$.

$$\text{On a } \theta_1 = 15,0 \text{ }^\circ\text{C} \quad \theta_f = 44,1 \text{ }^\circ\text{C} \quad L_f = 20,9 \text{ J.g}^{-1}.$$

D'où on trouve : $\theta = 39,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Polymorphisme : c'est l'aptitude d'une espèce chimique à exister à l'état solide suivant diverses structures cristallines, conduisant au même état thermodynamique à l'état fondu ou à l'état gazeux.

État métastable : dans des conditions spéciales, on peut obtenir des états qui ne sont pas dans un état stable, qui ne sont pas des équilibres vrais. C'est un phénomène cinétique.

5. (a) fusion stable du P noir : P noir = Liquide.

(b) Transition stable allotropique P noir = P violet.

(c) Fusion stable du P violet : P violet = Liquide.

(d) Fusion métastable du P noir : P noir métastable = Liquide.

(e) Vaporisation stable : Liquide = Vapeur.

(f) Vaporisation métastable : Liquide = Vapeur.

(g) Sublimation stable du P violet : P violet = Vapeur.

6. Les points A, B, C et D sont des points triples. Les points A et D sont des points triples métastables.

7. En B : P noir, P violet et liquide.

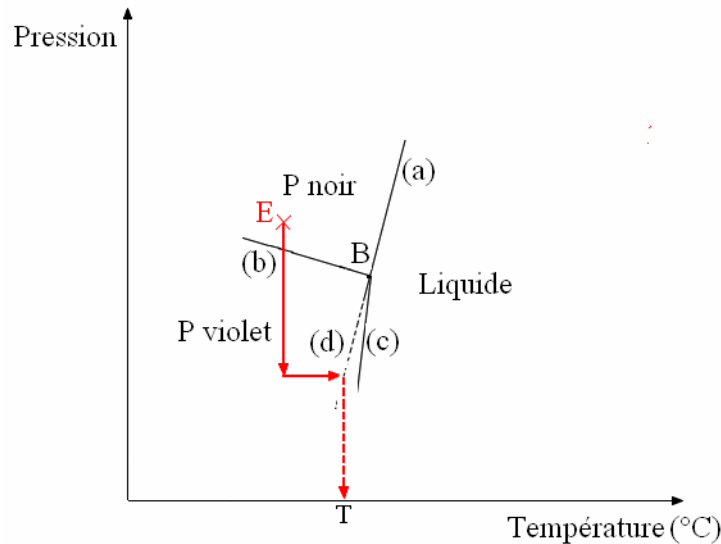
En C : P violet, vapeur et liquide.

En A : P noir, vapeur et liquide.

8. La courbe (f) arrive au point D, or cette courbe est la vaporisation métastable : Liquide = Vapeur. Au point D, il y a donc Liquide, Vapeur et P blanc. Dans le domaine contenant la courbe (h), il ne peut pas y avoir de la vapeur. La phase X est donc le Liquide. La courbe (h) est une courbe de métastabilité de fusion P blanc = Liquide.

9. Dans le domaine intérieur au triangle ABC, la phase qui peut exister à l'état stable est le phosphore violet, à l'état métastable du liquide. On ne peut pas avoir du phosphore noir dans ce domaine.

10. Lorsque le phosphore noir métastable « arrive » sur la courbe métastable (d) qui est celle de la fusion métastable du phosphore noir, il apparaît du liquide qui va augmenter la cinétique de transformation P noir vers P violet, il va donc se former du phosphore violet, espèce stable dans ce domaine.



Deuxième partie Etude des états stables et métastables du soufre

I. Elaboration du diagramme

1. Système orthorhombique. Au niveau des angles $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$. Et des côtés : $a \neq b \neq c$.

Système monoclinique. Au niveau des angles : $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$. Et des côtés : $a \neq b \neq c$.

2.1. $\Delta_t H^\circ > 0$ donc la transformation est endothermique.

2.2. Comme la transformation est endothermique, si la température augmente, le sens direct est favorisé.

$$2.3. \Delta_t S^\circ = \frac{\Delta_t H^\circ}{T_t} = 7,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2.4. On cherche la variation d'enthalpie libre à $25,0^\circ\text{C}$: $\Delta_t G^\circ = \Delta_t H^\circ - T \Delta_t S^\circ = 0,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Comme $\Delta_t G^\circ > 0$, la transformation n'est pas favorisée à $25,0^\circ\text{C}$. La variété stable à cette température est le soufre α .

$$2.5. dG_\alpha = dG_\beta \text{ or } dG = Vdp - SdT. \text{ D'où : } (V_\alpha - V_\beta) dp - (S_\alpha - S_\beta) dT = 0.$$

$$\text{On pose } \Delta V = V_\alpha - V_\beta \text{ et } \Delta S = S_\alpha - S_\beta. \text{ On a : } \Delta S = \Delta V \frac{dp}{dT} \text{ ou } \Delta H = T \Delta V \frac{dp}{dT}.$$

$$2.6. \Delta T = \Delta P \frac{\Delta V}{\Delta S} = 100 \times 10^5 \times \frac{(16,4 - 15,6) \times 10^{-6}}{7,9} \approx 1 \text{ K}.$$

Une forte élévation de pression entraîne une faible élévation de température. La droite séparant les deux domaines est croissante et elle est presque verticale.

$$3.1. \text{ On a : } \Delta_f H^\circ(\beta) = \Delta_f H^\circ(\alpha) - \Delta_t H^\circ = 8,9 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

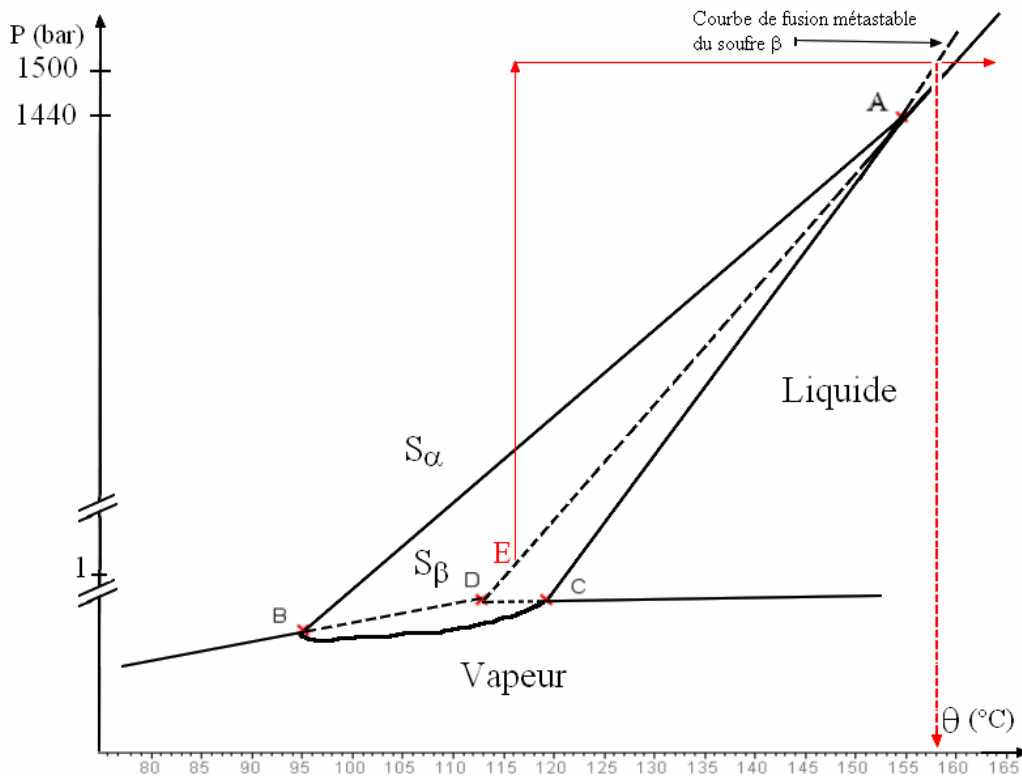
$$\text{De même } \Delta_f S^\circ(\beta) = \Delta_f S^\circ(\alpha) - \Delta_t S^\circ = 22,6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$3.2. \text{ Température de fusion du soufre } \beta : T_f = \frac{\Delta_f H^\circ(\beta)}{\Delta_f S^\circ(\beta)} = 393,8 \text{ K} = 120,7^\circ\text{C}.$$

4.1. Il y a 4 phases à arranger : $C_4^3 = 4$ points triples.

4.2. Il s'agit d'un point triple métastable : Soufre α , liquide, vapeur.

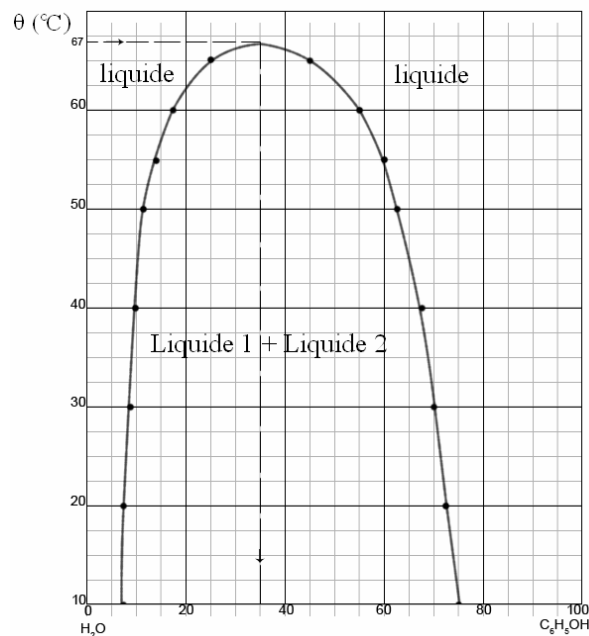
5. On peut représenter approximativement le diagramme suivant, en tenant compte des différents points (θ, P) connus et calculés. Il est difficile de respecter l'échelle des pressions, vu les variations énormes de pression avec une faible variation de température.



II. Etude du binaire eau -phénol

Première partie

1. Indexation du diagramme



2. Le domaine noté **I** est appelé une lacune de miscibilité liquide – liquide ou encore une zone de démixtion liquide – liquide.

3. Puisqu'il se produit une démixtion partielle, les molécules de même nature ont tendance à se regrouper. Les interactions hétérogènes eau – phénol sont beaucoup plus faibles que les interactions homogènes eau – eau, phénol - phénol.

4.1. On se réfère au diagramme binaire pour $\theta = 50$ $^{\circ}\text{C}$. Pour $x_{\phi} = 10,0$ %, il n'existe qu'une seule phase liquide. Pour $x_{\phi} = 12$ %, il apparaît une deuxième phase liquide. On note ces

deux phases liquides L_1 et L_2 . La composition de L_1 est $x_{\phi}^{L_1} = 12\%$ et $x_{\text{eau}}^{L_1} = 88\%$, et celle de L_2 est $x_{\phi}^{L_2} = 63\%$ et $x_{\text{eau}}^{L_2} = 37\%$. Tant que ces deux phases sont en présence, leur composition ne change pas, par contre au fur et à mesure que l'on ajoute du phénol, il y a de plus en plus de liquide L_2 . Pour une composition globale du système $x_{\phi} = 63\%$, la dernière goutte de L_1 disparaît, il n'y a plus qu'une seule phase liquide. Lorsqu'on continue à rajouter du phénol, la composition de la phase liquide en phénol augmente.

4.2. Soit n_0 et n_{eau} les quantités respectives de phénol et d'eau. Cherchons la masse initiale m_0 de phénol de masse molaire M , on pose m_{eau} la masse d'eau de masse molaire M_{eau} et m_t la masse totale du mélange initial (connue).

$$\text{On a : } x_{\phi} = \frac{n_0}{n_0 + n_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m_0}{M}}{\frac{m_0}{M} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}} = 10,0\%. \text{ D'où : } \frac{m_0}{M} = 10,0\% \left(\frac{m_0}{M} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \right).$$

$$\text{De plus } m_0 + m_{\text{eau}} = m_t. \text{ On peut donc écrire : } m_0 = 10,0\% m_0 + 10,0\% M \frac{m_t - m_0}{M_{\text{eau}}}.$$

$$\text{Ce qui donne : } m_0 - 10,0\% m_0 + 10,0\% M \frac{m_0}{M_{\text{eau}}} = 10,0\% M \frac{m_t}{M_{\text{eau}}}.$$

$$\text{Et finalement : } m_0 = \frac{10,0\% M \frac{m_t}{M_{\text{eau}}}}{(1 - 10,0\% + 10,0\% \frac{M}{M_{\text{eau}}})} = \frac{10,0\% \times 94,0 \frac{120,0}{18,0}}{(1 - 10,0\% + 10,0\% \times \frac{94,0}{18,0})} = 44,1 \text{ g.}$$

On en déduit la masse d'eau : $m_{\text{eau}} = 120,0 - 44,1 = 75,9 \text{ g.}$

A la fin des ajouts, pour $x_{\phi} = 80,0\%$ et en notant m la masse finale de phénol, on peut écrire :

$$x_{\phi} = \frac{n_{\phi}}{n_{\phi} + n_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{m}{M} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}} = 80,0\%. \text{ D'où : } \frac{m}{M} = 80,0\% \left(\frac{m}{M} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \right).$$

$$\text{Et : } \frac{m}{M} - 80,0\% \frac{m}{M} = 80,0\% \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}. \text{ On a : } m = \frac{80,0\%}{20,0\%} M \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = 1585,5 \text{ g} = 1,59 \text{ kg.}$$

La masse de phénol qu'il a fallu rajouter est donc : $1,59 - 44,1 \times 10^{-3} \approx 1,55 \text{ kg.}$

5.1. On note L_1 la phase de composition 56,6 % en masse de phénol et L_2 la phase de composition 83,9 % en masse de phénol.

On pose : m_t masse totale du système ; m^1 masse de la phase L_1 et m^2 masse de la phase L_2 ; m_{ϕ} masse totale de phénol et m_{eau} masse totale d'eau ; m_{ϕ}^1 masse de phénol dans L_1 et m_{ϕ}^2 masse de phénol dans L_2 .

$$\text{On a : } m_{\phi} = m_{\phi}^1 + m_{\phi}^2 = m^1 \times 56,6\% + m^2 \times 83,9\% = 188 \text{ g.}$$

$$\text{Et } m_t = m^1 + m^2 = m_{\phi} + m_{\text{eau}} = 188 + 90 = 278 \text{ g.}$$

On a donc le système à deux inconnues à résoudre :

$$m^1 \times 56,6\% + m^2 \times 83,9\% = 188.$$

$$m^1 + m^2 = 278.$$

On trouve $m^1 = 166 \text{ g}$ et $m^2 = 112 \text{ g.}$

5.2. Pour déterminer la température θ_x , il faut se servir du diagramme binaire, et chercher les compositions molaires des deux phases L_1 et L_2 (une seule phase suffirait, mais il vaut mieux confirmer en déterminant les deux compositions).

$$m^1_{\phi} = m^1 \times 56,6 \% = 166 \times 56,6 \% = 94,0 \text{ g soit } n^1_{\phi} = \frac{94,0}{94,0} = 1,00 \text{ mole.}$$

$$m^1_{\text{eau}} = 166 - 94,0 = 72 \text{ g soit } n^1_{\text{eau}} = \frac{72}{18,0} = 4,0 \text{ moles.}$$

$$n^1_{\text{total}} = n^1_{\phi} + n^1_{\text{eau}} = 5,0 \text{ moles.}$$

$$\text{D'où \% en phénol dans } L_1 : \frac{1,00}{5,0} = 20 \%.$$

$$m^2_{\phi} = m^2 \times 83,9 \% = 112 \times 83,9 \% = 94,0 \text{ g soit } n^2_{\phi} = 1,00 \text{ mole.}$$

$$m^2_{\text{eau}} = 112 - 94,0 = 18 \text{ g soit } n^2_{\text{eau}} = 1,0 \text{ mole.}$$

$$n^2_{\text{total}} = n^2_{\phi} + n^2_{\text{eau}} = 2,0 \text{ moles.}$$

$$\text{D'où \% en phénol dans } L_2 : 50 \%.$$

On reporte ces valeurs sur le graphe, et l'on trouve environ $\theta_x = 62,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Deuxième partie

1. Soit x_A la fraction molaire du constituant A dans le liquide et P_A la pression de vapeur du constituant A.

Loi de Henry : $P_A = x_A k_A$ k_A constante de Henry (homogène à une pression).

Loi de Raoult : $P_A = x_A P^\circ_A$ P°_A pression de vapeur saturante.

La loi de Raoult concerne le solvant, la loi de Henry le soluté (un même constituant peut être, selon le cas, solvant ou soluté).

2. A $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (utilisation directe des données de l'annexe 4)

Pour l'eau :

$$0 \leq x_{\text{eau}} \leq 0,10 \quad P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} 0,600 \text{ (Henry)} \quad \text{d'où } 0 \leq P_{\text{eau}} \leq 0,060 \text{ (en atm)}$$

$$0,95 \leq x_{\text{eau}} \leq 1 \quad P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} 0,300 \text{ (Raoult)} \quad \text{d'où } 0,29 \leq P_{\text{eau}} \leq 0,30 \text{ (en atm)}$$

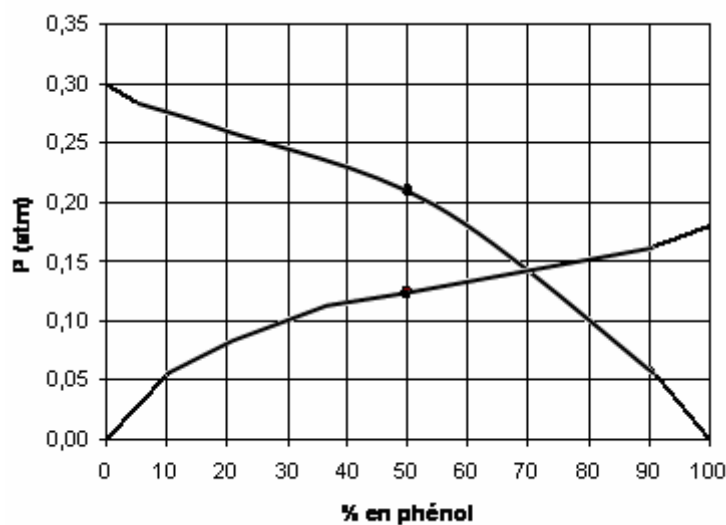
Pour le phénol :

$$0 \leq x_{\phi} \leq 0,10 \quad P_{\phi} = x_{\phi} 0,540 \text{ (Henry)} \quad \text{d'où } 0 \leq P_{\phi} \leq 0,054 \text{ (en atm)}$$

$$0,90 \leq x_{\phi} \leq 1 \quad P_{\phi} = x_{\phi} 0,180 \text{ (Raoult)} \quad \text{d'où } 0,16 \leq P_{\phi} \leq 0,18 \text{ (en atm)}$$

On trace alors les portions de droite que l'on dispose. On a deux points supplémentaires donnés en annexe 4 pour $x_{\text{eau}} = 0,50$: $P_{\text{eau}} = 0,210 \text{ atm}$ et $P_{\phi} = 0,335 - 0,210 = 0,125 \text{ atm}$.

Puis on rejoint alors les points entre eux.



3. A $67 \text{ }^\circ\text{C}$ (utilisation directe des données de l'annexe 4 + le binaire)

Pour l'eau :

$$0 \leq x_{\text{eau}} \leq 0,30 \quad P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} 0,575 \text{ (Henry)} \quad \text{d'où } 0 \leq P_{\text{eau}} \leq 0,17 \text{ (en atm)}$$

$$0,90 \leq x_{\text{eau}} \leq 1 \quad P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} 0,260 \text{ (Raoult)} \quad \text{d'où } 0,23 \leq P_{\text{eau}} \leq 0,26 \text{ (en atm)}$$

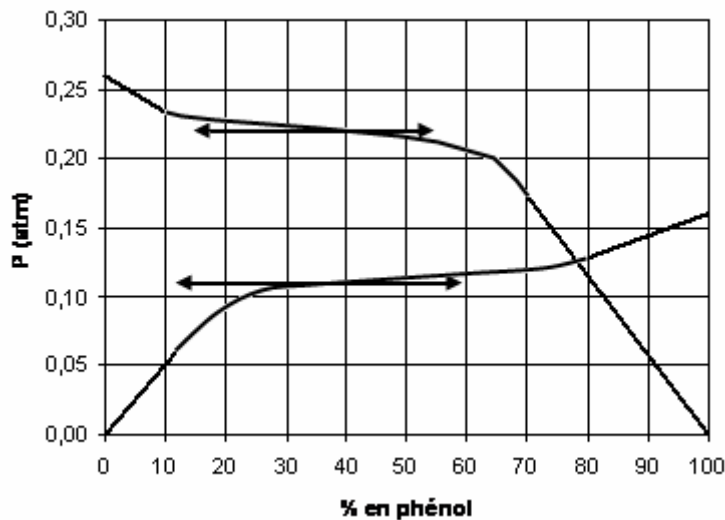
Pour le phénol :

$$0 \leq x_{\phi} \leq 0,12 \quad P_{\phi} = x_{\phi} \cdot 0,500 \text{ (Henry)} \quad \text{d'où } 0 \leq P_{\phi} \leq 0,060 \text{ (en atm)}$$

$$0,80 \leq x_{\phi} \leq 1 \quad P_{\phi} = x_{\phi} \cdot 0,160 \text{ (Raoult)} \quad \text{d'où } 0,13 \leq P_{\phi} \leq 0,16 \text{ (en atm)}$$

On a deux points supplémentaires pour $x_{\text{eau}} = 0,65$: $P_{\text{eau}} = 0,220$ atm et $P_{\phi} = 0,110$ atm.

Et de plus, d'après le diagramme binaire, pour cette valeur ($x_{\text{eau}} = 0,65$ donc $x_{\phi} = 0,35$), il existe un point critique, donc les deux courbes $P_{\text{eau}} = f(x_{\text{eau}})$ et $P_{\phi} = g(x_{\phi})$ présentent des tangentes horizontales pour cette abscisse.



4. A 50 °C

Il faut lire le diagramme binaire pour trouver les domaines de validité des deux lois.

Pour l'eau :

$$0 \leq x_{\text{eau}} \leq 0,37 \quad P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} \cdot 0,380 \text{ (Henry)} \quad \text{d'où } 0 \leq P_{\text{eau}} \leq 0,141 \text{ (en atm)}$$

$$0,88 \leq x_{\text{eau}} \leq 1 \quad P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} P^{\circ}_{\text{eau}} \text{ (Raoult)} \quad P^{\circ}_{\text{eau}} \text{ à déterminer}$$

Pour le phénol :

$$0 \leq x_{\phi} \leq 0,12 \quad P_{\phi} = x_{\phi} \cdot 0,650 \text{ (Henry)} \quad \text{d'où } 0 \leq P_{\phi} \leq 0,078 \text{ (en atm)}$$

$$0,63 \leq x_{\phi} \leq 1 \quad P_{\phi} = x_{\phi} \cdot P^{\circ}_{\phi} \text{ (Raoult)} \quad P^{\circ}_{\phi} \text{ à déterminer}$$

On trace alors les 2 portions de droites relatives à la loi de Henry que l'on a déterminées.

Pour le domaine $0,37 \leq x_{\text{eau}} \leq 0,88$, le système est biphasé, et les deux liquides à saturation ont des compositions qui sont données par les deux points de la courbe (c'est à dire que dans ce domaine tous les mélanges sont formés de deux liquides de composition fixée, invariante isobare et isotherme, seule change la proportion de l'un par rapport à l'autre). Par conséquent, les deux segments (obéissant à la loi de Henry) doivent être poursuivis par des segments horizontaux (droites de conjugaison des deux liquides) joignant les deux liquides saturés l'un en l'autre (invariants isobares et isothermes).

C'est à dire pour l'eau on trace un segment horizontal jusqu'à $x_{\text{eau}} = 0,88$ ($x_{\phi} = 0,12$) et pour le phénol un segment horizontal jusqu'à $x_{\phi} = 0,63$ ($x_{\text{eau}} = 0,37$).

On peut ainsi déterminer les pressions de vapeur saturante de l'eau pure et du phénol pur :

- La pression de l'eau P_{eau} dans un mélange idéal, liquide aqueux, titrant $x_{\text{eau}} = 0,88$ s'écrit :

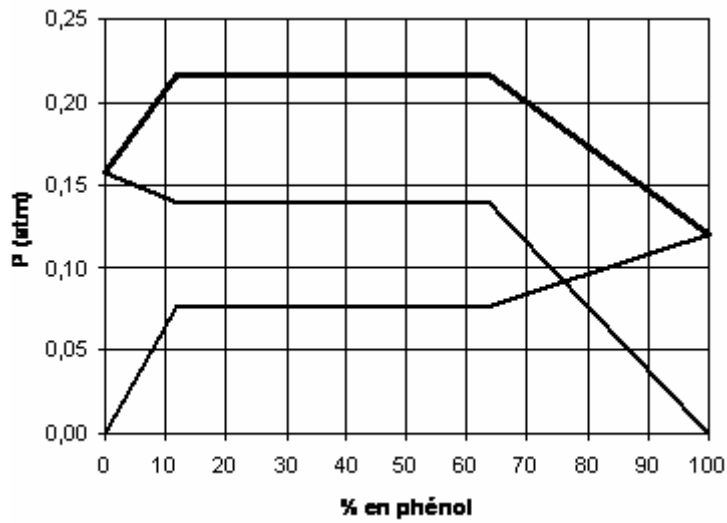
$$P_{\text{eau}} = 0,88 P^{\circ}_{\text{eau}} = 0,14 \text{ atm} \quad \text{d'où} \quad P^{\circ}_{\text{eau}} = \frac{0,14}{0,88} = 0,16 \text{ atm} .$$

- La pression du phénol P_{ϕ} dans un mélange idéal, liquide phénolique, titrant $x_{\phi} = 0,63$ s'écrit:

$$P_{\phi} = 0,63 P^{\circ}_{\phi} = 0,078 \text{ atm} \quad \text{d'où} \quad P^{\circ}_{\phi} = \frac{0,078}{0,63} = 0,12 \text{ atm} .$$

Il suffit alors de compléter le diagramme.

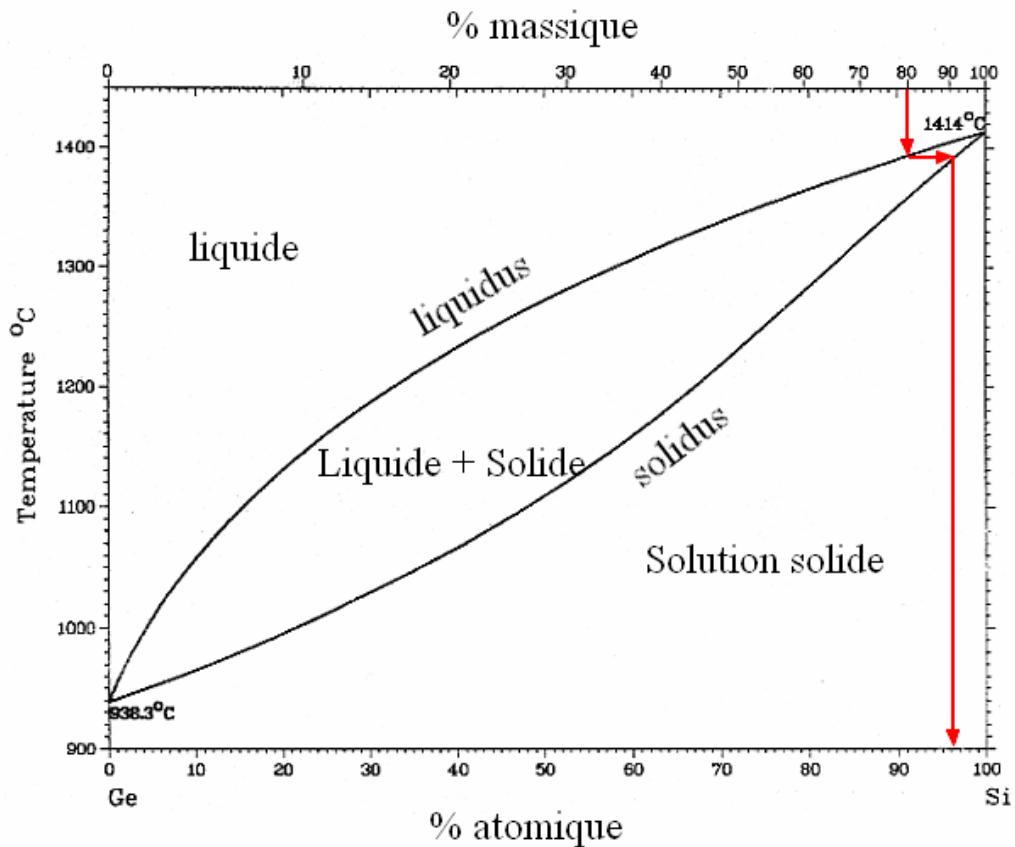
5. On trace le diagramme de la pression totale, en faisant la somme des pressions partielles.



III. La diffusion chimique dans le silicium

1. Le binaire isobare (germanium, silicium).

1.1. Indexation du diagramme.



1.2. Les échelles du diagramme nous donnent une relation entre les titres atomiques et

massiques. Le titre atomique est $t = \frac{n_{Si}}{n_{Si} + n_{Ge}}$ et le titre massique est $w = \frac{m_{Si}}{m_{Si} + m_{Ge}}$.

Or $m = n M$, d'où $w = \frac{n_{Si} M_{Si}}{n_{Si} M_{Si} + n_{Ge} M_{Ge}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{Ge} M_{Ge}}{n_{Si} M_{Si}}}$ et $1 + \frac{n_{Ge} M_{Ge}}{n_{Si} M_{Si}} = \frac{1}{w}$. D'où l'on

trouve : $M_{Ge} = \left(\frac{1}{w} - 1\right) \frac{n_{Si}}{n_{Ge}} M_{Si}$.

D'autre part : $t = \frac{1}{1 + \frac{n_{Ge}}{n_{Si}}}$, d'où $1 + \frac{n_{Ge}}{n_{Si}} = \frac{1}{t}$ et $\frac{n_{Ge}}{n_{Si}} = \frac{1}{t} - 1$.

Finalement : $M_{Ge} = \left(\frac{1}{w} - 1\right) \frac{1}{\frac{1}{t} - 1} M_{Si}$.

On lit sur le diagramme que pour $w = 50\%$, alors $t = 72\%$ (approximativement).

$$M_{Ge} = \left(\frac{1}{0,50} - 1\right) \frac{1}{\frac{1}{0,72} - 1} \times 28 = 72 \text{ g.mol}^{-1}.$$

1.3. (Voir le diagramme précédent) 20 % en germanium correspond à 80 % en masse en silicium (92 % atomique). Le premier cristal qui apparaît a la composition donnée par le solidus : 96 % (en atomes) en Si et 4 % (en atomes) en Ge. Le premier cristal qui se dépose est plus riche en silicium que le liquide initial. On a purifié le silicium.

2. Purification du silicium : fusion de zone flottante (FZ)

2.1. Elle repose sur la différence des teneurs en impuretés des phases solide et liquide en équilibre, lorsque celles-ci sont presque pures.

On définit k , le coefficient de partage (ou de ségrégation) caractérisant l'impureté i . A chaque élément chimique est associé un coefficient de partage : $k = \frac{[i]_{\text{dans le solide}}}{[i]_{\text{dans le liquide}}}$

Dans le cas du silicium, les impuretés (à l'exception de l'oxygène car $k > 1$) passent dans la phase liquide.

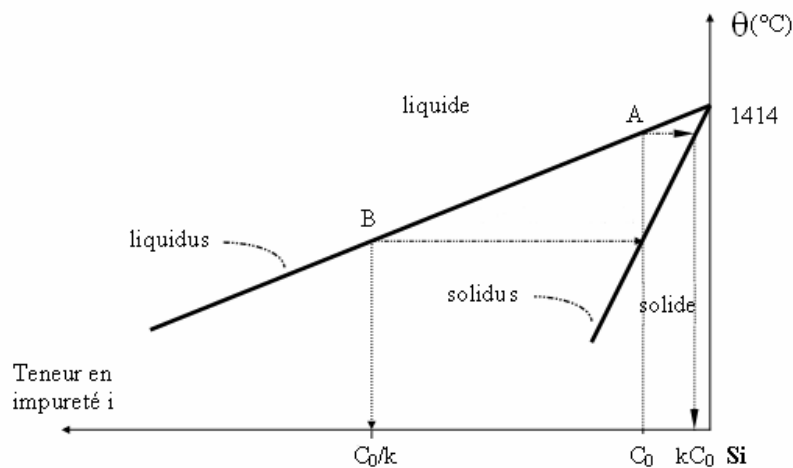
Le matériau de départ est un barreau polycristallin placé verticalement, dans une enceinte où règne un vide poussé. On crée une zone liquide à l'aide d'un four à induction électromagnétique. La zone liquide est déplacée très lentement verticalement (1 mm.min^{-1}). Les phénomènes de capillarité permettent de maintenir la partie liquide entre les zones non fondues (tension superficielle importante $0,720 \text{ N.m}^{-1}$ et faible masse volumique $2,55 \text{ g.cm}^{-3}$). Cette façon de faire permet d'éviter les contacts avec les parois de l'enceinte (problèmes de pollution du barreau).

Lorsque la zone fondue se déplace, le solide qui cristallise est extrêmement pur, le liquide entraîne les impuretés.

Les impuretés sont rassemblées à la fin du barreau. Après plusieurs passages (40 à 80), toujours dans le même sens, on coupe la zone où les impuretés se sont accumulées. La partie restante du barreau se trouve purifiée. On obtient alors un monocristal.

2.2. Interprétation théorique

On s'appuie sur le binaire suivant :



Lors du premier passage, la concentration en impureté dans la zone fondue, au départ est nécessairement C_0 . Lorsque la phase liquide amorce son mouvement, elle dépose un solide **appauvri en impureté i**, de teneur inférieure à C_0 (kC_0). Au cours de sa progression, la zone fondue s'enrichit en impureté, et sa composition décrit le liquidus (de A vers B sur le diagramme) ; conjointement, la composition du solide qui recristallise suit le solidus.

L'enrichissement de la phase liquide se produit jusqu'à ce que sa composition atteigne le point B (d'abscisse C_0/k). Le liquide est en saturation. Le solide déposé a une concentration en impureté égale à C_0 .

Le déplacement ultérieur de la zone liquide ne sert plus qu'à transporter les impuretés vers l'extrémité du barreau.

La concentration en impureté du barreau est maintenant inférieure à C_0 mais non nulle. Il faut donc recommencer. On replace le four au début du barreau et on chauffe à nouveau. Un raisonnement analogue au précédent montre que le barreau va progressivement s'appauvrir en impureté i et que pour avoir un barreau extrêmement pur, il faut réaliser plusieurs passages

3. La diffusion chimique

3.1. La diffusion chimique correspond à une succession de déplacements élémentaires d'atomes dans une structure. Les atomes vont vers une autre position d'équilibre.

3.2. Principaux mécanismes de la diffusion :

- mécanisme lacunaire : occupation d'une lacune ;
- mécanisme interstitiel : déplacement entre les sites cristallins ;
- combinaison des deux mécanismes précédents ;
- échange cyclique entre atomes mettant en jeu trois atomes ou plus.

3.3. Les atomes doivent avoir une énergie suffisante pour changer de site (ils doivent surmonter la barrière d'énergie potentielle créée par les atomes voisins).

3.4. Paramètre important : la température.

4. Première loi de Fick (1855)

4.1. « Phénoménologique », signifie que la loi découle d'observations expérimentales.

4.2. Le flux de matière J est proportionnel au gradient de la concentration. Le signe (-) indique que les particules vont des régions les plus concentrées vers les moins concentrées.

4.3. J est souvent appelé le flux de particules diffusantes mais en réalité il s'agit d'une densité de courant de particules en nombre de particules. $m^{-2}.s^{-1}$. D est le coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$ (qui dépend fortement de la température) ; c la concentration des particules diffusantes en nombre de particule. m^{-3} .

4.4.1. L'exponentielle doit être sans dimension, $k_B T$ est une énergie, d'après les données du problème k_B est donné en $J.K^{-1}$, donc E_a est en joule.

4.4.2. a) Si un atome de Si est remplacé par un atome de bore, atome trivalent, il y a déficit d'un électron. Cet électron manquant, appelé trou, aura une certaine mobilité dans un champ électrique. On a fabriqué un semi-conducteur p.

4.4.2. b) On peut résoudre le problème de différentes façons, mais de toutes les manières il faut faire attention aux unités, aux logarithmes (\log et \ln), à l'échelle des ordonnées qui est logarithmique, à l'échelle des abscisses ($\frac{10^4}{T}$).

On cherche l'équation de la droite : $y = ax + b$, en prenant deux points de cette droite.

Avec $x = \frac{10^4}{T}$ et $y = \log D$. On lit : (6,5, - 11) et (7, - 12). On écrit le système :

$$\begin{cases} -11 = 6,5a + b \\ -12 = 7a + b \end{cases} \quad \text{d'où } a = -2 \text{ et } b = 2. \text{ On peut donc écrire : } \log D = -2 \frac{10^4}{T} + 2.$$

Or l'expression $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ peut s'écrire : $\log D = -\frac{E_a}{2,3k_B T} + \log D_0$.

Par identification, on trouve : $\log D_0 = 2$ et $2 \times 10^4 = \frac{E_a}{2,3k_B}$.

D'où $D_0 = 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_a = 2 \times 10^4 \times 2,3 \times k_B = 6,4 \times 10^{-19} \text{ J} = \frac{6,4 \times 10^{-19}}{1,6 \times 10^{-19}} = 4,0 \text{ eV}$.

5.1. Considérons un cylindre de longueur $(x + dx) - x = dx$, et de section S .

On a : Flux entrant – Flux sortant = Variation du nombre de particules par unité de temps.

$$J(x, t) S - J(x + dx, t) S = \frac{\partial N(x, t)}{\partial t}$$

Or $J(x, t) - J(x + dx, t) = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} dx$, d'après le théorème des accroissements finis.

$$\text{De plus } \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} dV = \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} S dx.$$

$$\text{D'où : } -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} S dx = \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} S dx, \text{ et } -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial c(x, t)}{\partial t}.$$

Or d'après la première loi de Fick $J(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}$, et comme D est indépendant de x , on

peut écrire : $\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$, ce qui est la deuxième loi de Fick.

5.2. Vérification de l'équation :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} t^{-3/2} A \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) + \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) \times \frac{x^2}{B} t^{-2} = A \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) \left(-\frac{1}{2} t^{-3/2} + \frac{x^2}{B} t^{-5/2}\right)$$

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) \times \left(-\frac{2x}{Bt}\right) = \frac{-2xA}{Bt^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right)$$

$$\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = \frac{-2A}{B} t^{-3/2} \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) + \frac{4x^2 A}{B^2} t^{-5/2} \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) = 4 \frac{A}{B} \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) \left(-\frac{1}{2} t^{-3/2} + \frac{x^2}{B} t^{-5/2}\right)$$

D'où : $A \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) \left(-\frac{1}{2} t^{-3/2} + \frac{x^2}{B} t^{-5/2}\right) = D 4 \frac{A}{B} \exp\left(-\frac{x^2}{Bt}\right) \left(-\frac{1}{2} t^{-3/2} + \frac{x^2}{B} t^{-5/2}\right)$

Ce qui donne, en simplifiant les termes se trouvant à gauche et à droite : $B = 4 D$.
 Pour déterminer A, on utilise la condition de normalisation :

$$\int_0^{+\infty} c(x,t) dx = \frac{N_0}{S}. \text{ Ce qui donne : } \int_0^{+\infty} \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = \frac{N_0}{S}$$

$$\frac{A}{\sqrt{t}} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = \frac{N_0}{S}, \text{ or } \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = \frac{1}{2} (4Dt\pi)^{1/2}$$

D'où : $\frac{A}{\sqrt{t}} \times \sqrt{Dt\pi} = \frac{N_0}{S}$ et $A = \frac{N_0}{S\sqrt{D\pi}}$.

L'expression de la concentration est : $c(x,t) = \frac{N_0}{S\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$.

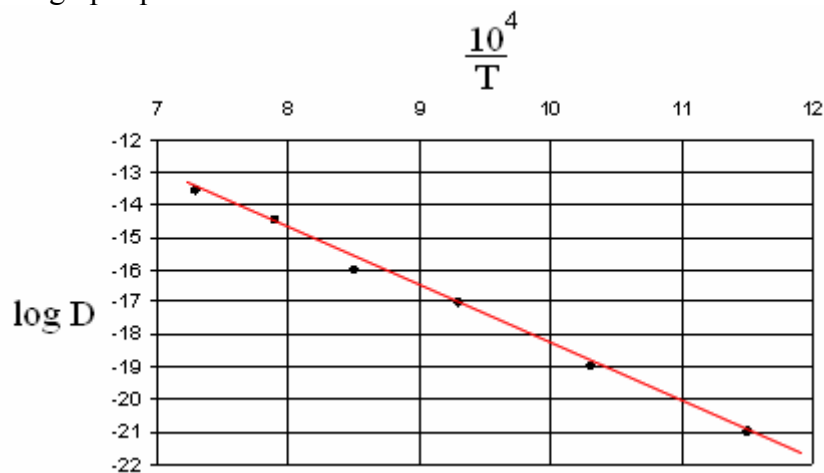
5.3. a) Si un atome de Si est remplacé par un atome d'arsenic pentavalent, quatre des électrons de l'atome d'arsenic participent à la liaison covalente et le cinquième est libre de se déplacer dans le réseau sous l'effet d'un champ électrique. On a fabriqué un semi-conducteur n.

5.3 b) On va tracer comme précédemment $\log D = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$.

Remarque : on aurait pu prendre $\ln D$.

θ (°C)	600	700	800	900	1000	1100
T(K)	873	973	1073	1173	1273	1373
$\frac{10^4}{T}$	11,5	10,3	9,3	8,5	7,9	7,3
D (cm ² .s ⁻¹)	$9,4 \times 10^{-22}$	$1,2 \times 10^{-19}$	$6,3 \times 10^{-18}$	$1,5 \times 10^{-16}$	$2,7 \times 10^{-15}$	$2,8 \times 10^{-14}$
log D	- 21	- 19	- 17	- 16	- 14,5	- 13,6

La représentation graphique est la suivante :



On constate que les points sont assez bien alignés, on peut donc écrire : $\log D = a \frac{10^4}{T} + b$.

Par conséquent le coefficient de diffusion D est proportionnel à $10^{\frac{c}{T}}$ donc à $\exp \frac{d}{T}$, une loi d'Arrhenius s'applique bien.

5.3 c) On procède comme précédemment. On choisit deux points de la droite (11,5 ; - 21) et (7,9, - 14,5). L'équation de la droite est : $y = - 1,8 x - 0,3$.

$$\text{Donc : } \log D_0 = -0,3 \text{ et } 1,8 \times 10^4 = \frac{E_a}{2,3k_B}.$$

$$D'où : D_0 = 0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } E_a = 5,7 \times 10^{-19} \text{ J} = 3,6 \text{ eV}.$$

5.3. d) D'après l'expression de $c(x,t)$: $c(x,t) = \frac{N_0}{S\sqrt{\pi Dt}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})$, et en mettant D en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

et x en cm , on peut écrire :

$$c(0,t) = \frac{N_0}{S\sqrt{\pi Dt}} \exp(-\frac{0^2}{4Dt}) = \frac{N_0}{S\sqrt{\pi Dt}} \text{ et } c(10 \text{ mm}, t) = c(1,0 \text{ cm}, t) = \frac{N_0}{S\sqrt{\pi Dt}} \exp(-\frac{1,0^2}{4Dt}).$$

$$D'où : \frac{c(x=1,0 \text{ cm}, t)}{c(x=0, t)} = \exp(-\frac{1,0^2}{4Dt}) = \frac{9}{10}. D'où t = - \frac{1}{4D \ln 0,9}$$

$$\text{Pour } 600 \text{ }^\circ\text{C}, T = 873 \text{ K}, D = 9,4 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} : t = 2,5 \times 10^{21} \text{ s}.$$

$$\text{Pour } 1100 \text{ }^\circ\text{C}, T = 1373 \text{ K}, D = 2,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} : t = 9,5 \times 10^{13} \text{ s}.$$

5.4. D'après ce qui précède, on a : $c(x,t) = \frac{N_0}{S\sqrt{\pi Dt}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})$, on peut donc écrire :

$\ln c(x,t) = a - \frac{1}{4Dt} x^2$. Par conséquent la courbe $\ln c(x,t)$ en fonction de x^2 est une droite dont

le coefficient directeur est $-\frac{1}{4Dt}$. On peut ainsi déterminer par régression linéaire le

coefficient D . Attention aux unités. On réalise un tableau (avec x en cm , $c(x,t)$ en 10^{20} cm^{-3}) :

		800 °C		900 °C		1000 °C	
x(cm)	x ² (cm ²)	c(x,t)	ln c(x,t)	c(x,t)	ln c(x,t)	c(x,t)	ln c(x,t)
0	0	1,00	46,05	0,52	45,40	0,22	44,54
40 × 10 ⁻⁴	1,6 × 10 ⁻⁵	0,80	45,83	0,46	48,28	0,21	44,49
80 × 10 ⁻⁴	6,4 × 10 ⁻⁵	0,40	45,14	0,33	44,94	0,18	44,34
100 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁴	0,25	44,67	0,25	44,67	0,15	44,16

Pour 800 °C, on a pour la droite de régression : $Y = - 1,4 \times 10^4 X + 46$.

$$\text{Donc } - 1,4 \times 10^4 = - \frac{1}{4Dt}, \text{ d'où } D = \frac{1}{4 \times 1,4 \times 10^4 \times 30 \times 60} = 9,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour 900 °C, on a pour la droite de régression : $Y = - 7,3 \times 10^3 X + 45,39$.

$$\text{Donc } - 7,3 \times 10^3 = - \frac{1}{4Dt}, \text{ d'où } D = \frac{1}{4 \times 7,3 \times 10^3 \times 30 \times 60} = 1,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pour 1000 °C, on a pour la droite de régression : $Y = - 3,8 \times 10^3 X + 44,5$.

$$\text{Donc } - 3,8 \times 10^3 = - \frac{1}{4Dt}, \text{ d'où } D = \frac{1}{4 \times 3,8 \times 10^3 \times 30 \times 60} = 3,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

6. Analogies

Loi de Fick	Loi de Fourier	Loi d'Ohm	Loi de la viscosité
$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} c$	$\vec{j} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$	$\vec{j} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V$	$\vec{j} = -\eta \overrightarrow{\text{grad}} v$
\vec{j} : vecteur densité de courant de particules	\vec{j} : vecteur densité de courant thermique	\vec{j} : vecteur densité de courant électrique	\vec{j} : vecteur densité de courant d'impulsion
D : coefficient de diffusion	λ : conductivité thermique	γ : conductivité électrique	η : coefficient de viscosité
c : concentration	T : température	V : potentiel électrique	v : vitesse