DS n°3
THERMOCHIMIE – CRISTALLOGRAPHIE

Problème n°1 : Formation et structure du $NaBH_4$ solide (CCINP PC 2020)

Document 3 – Voies de synthèse du tétrahydruroborate de sodium

De nombreuses voies de synthèse du tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ ont été explorées.
C'est actuellement la transformation qui se produit entre le triméthoxyborane $B(OCH_3)_3$ solide et l'hydrure de sodium NaH solide à haute température, qui permet de produire du $NaBH_4$ à l'échelle industrielle. Le méthanolate de sodium CH_3ONa solide, également produit lors de cette transformation, peut être recyclé par traitement avec du diborane B_2H_6 gazeux, selon une transformation exothermique modélisée par la réaction (1) :

$$2\ B_2H_{6(g)} + 3\ CH_3ONa_{(s)} \rightarrow 3\ NaBH_{4(s)} + B(OCH_3)_{3(s)} \qquad (1)$$

La transformation (1) est une alternative industrielle, intéressante, à la formation du $NaBH_4$. De nouvelles voies de synthèse sont aujourd'hui étudiées. Elles ont pour principal objectif de recycler le métaborate de sodium $NaBO_2$, produit d'hydrolyse du $NaBH_4$. Cependant, aucune n'a encore montré une efficacité et une viabilité industrielle suffisante.

Q32. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique du triméthoxyborane $B(OCH_3)_3$ solide avec l'hydrure de sodium NaH solide. Commenter pourquoi cette réaction de formation de $NaBH_4$ ne serait pas, au niveau industriel, la plus intéressante.

Q33. Déterminer la valeur de la variance d'un système physico-chimique qui, après transformation modélisée par la réaction (1), a atteint un état d'équilibre. Conclure.

Q34. Prévoir le signe de l'entropie standard $\Delta_r S°$ de la réaction (1). Comment peut-on optimiser cette réaction? Justifier votre réponse à l'aide de l'affinité chimique.

Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ solide cristallise selon une structure de type NaCl, les anions constituant un réseau de type cubique faces centrées et les cations occupant l'ensemble des sites interstitiels octaédriques de ce réseau. Le paramètre de maille a vaut 0,610 nm. Des valeurs de rayons covalents et ioniques sont fournies dans les données.

Q35. Représenter, dans une maille conventionnelle cubique, les positions des centres des anions tétrahydruroborate BH_4^-. Établir la relation de « non-contact » entre ces anions. Conclure.

Q36. Indiquer la position des centres des sites interstitiels octaédriques occupés par les cations sodium Na^+. Établir la relation de « contact » entre les cations sodium Na^+ et les anions tétrahydruroborate BH_4^-. En déduire une valeur du rayon de l'anion tétrahydruroborate BH_4^-.

Q37. Comparer cette valeur à celles pouvant être calculées à partir des données fournies. Conclure quant à la nature de la liaison B-H dans l'anion tétrahydruroborate.

Données :

Numéro atomique : Z(H) = 1 ; Z(B) = 5

Électronégativité (Pauling) : χ(B) = 2,04 ; χ(H) = 2,20

Rayons covalents et ioniques (en nm) :

espèce	H	B	Na
Rayon covalent (nm)	0,040	0,080	
Rayon ionique (nm)	0,160 (hydrure H^-)	0,030	0,100

Problème n°2 : L'élaboration du whisky (G2E 2021)

Le maltage constitue la première étape du processus d'élaboration du whisky.
L'orge récoltée est mise à tremper dans une cuve afin d'atteindre un taux d'humidité de plus de 40%. Cette étape va permettre la germination de l'orge. L'éclosion de l'embryon provoque la désintégration de la coquille et libère une enzyme, la diastase, qui va permettre la transformation des amidons en sucres. L'orge, devenue du malt vert, est alors mise à sécher en présence de tourbe ou dans des fours diffusant de l'air chaud. À l'issue de l'étape du maltage, le malt concassé est brassé en présence d'eau dans une cuve en acier afin d'extraire ses sucres. On obtient ainsi, après filtration, le « wort », un liquidé sucré. Vient ensuite l'étape de fermentation alcoolique. Des levures apportant une enzyme, la zymase, sont ajoutées au malt dans des cuves en bois, appelées « washbacks ». Le glucose est alors progressivement transformé en éthanol et en dioxyde de carbone selon l'équation suivante :

$$C_6H_{12}O_{6(aq)} = 2\ C_2H_5OH_{(aq)} + 2\ CO_{2(g)}$$

Partie 1 : Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol peut être également produit à partir d'éthène gazeux mis en présence de vapeur d'eau, en catalyse acide, selon l'équation de réaction suivante :

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)}$$

La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction sera notée K°.

On représente ci-dessous des graphiques représentant diverses fonctions donnant l'évolution de K° avec la température.

Document 1 : Évolution de la constante d'équilibre thermodynamique K° avec la température

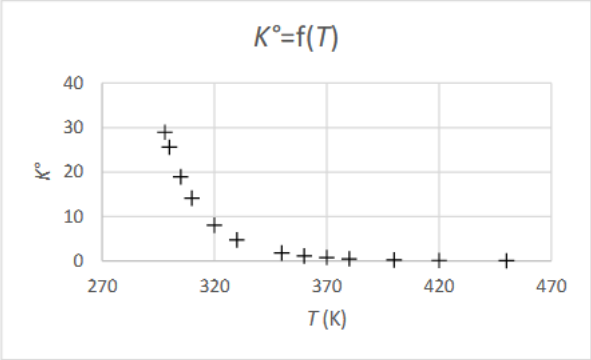


Figure 1a : Évolution de K° en fonction de la température

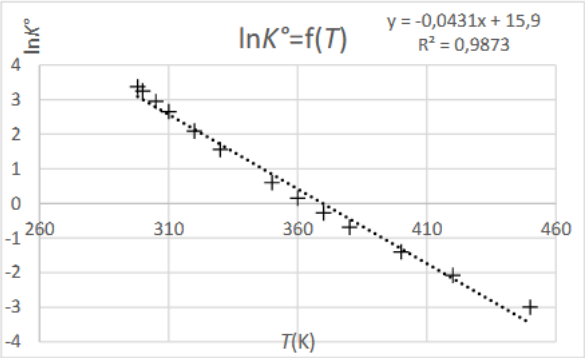


Figure 1b : Évolution de ln(K°) en fonction de la température

Une régression linéaire est proposée dont l'équation et le coefficient de corrélation figurent sur le graphique.

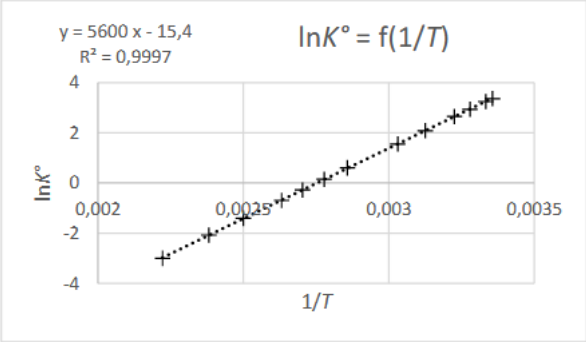


Figure 1c : Évolution de ln(K°) en fonction de l'inverse de la température

Une régression linéaire est proposée dont l'équation et le coefficient de corrélation figurent sur le graphique.

Q1. Déterminer la variance du système. Commenter.

Q2. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction à partir du document 1. Vous expliciterez votre démarche.

Q3. Rappeler la loi de Van't Hoff et montrer qu'elle permet de justifier l'évolution de K° avec la température.

Q4. On considère un système à l'équilibre. Étudier l'influence de la pression totale à température et composition constantes.

Industriellement, la réaction a lieu à 523 K et à 70 bar. On considèrera, pour les questions suivantes, que la constante d'équilibre thermodynamique vaut $K° = 9{,}07.10^{-3}$ à 523 K. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. On définit le taux d'avancement α de la réaction comme le rapport de la quantité (en mol) d'éthanol formé par la quantité initiale (en mol) d'éthène.

Q5. Déterminer la valeur du taux d'avancement à l'équilibre.

Les valeurs du taux d'avancement α en fonction de la température pour une pression de 70 bar sont représentées ci-dessous :

T (K)	293	373	423	473	573	623
α (%)	98	86	67	42	11	5

Q6. Expliquer le choix de température et de pression fait par les industriels.

Partie 2 : Distillation du wash

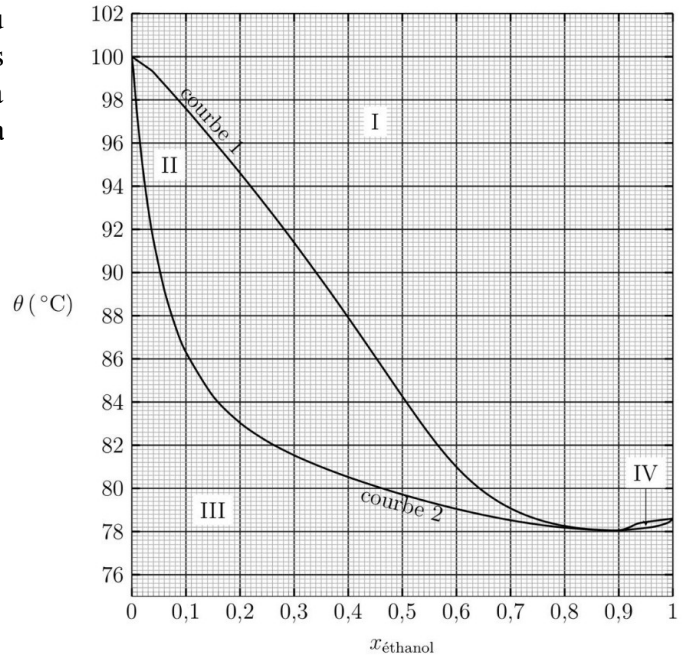
Après l'étape de fermentation alcoolique, le liquide obtenu, le wash, est acheminé vers des alambics afin de procéder à sa distillation. Ce mélange présente un degré alcoolique d'environ 10°, correspondant à une fraction molaire en éthanol $x_{éthanol} = 0{,}05$. L'objectif de la distillation est d'obtenir un degré alcoolique de 70°, correspondant à une fraction molaire $x_{éthanol} = 0{,}42$.

Document 2 : La distillation du whisky : une double distillation

Les alambics utilisés pour la distillation des « single malts » écossais sont de type *pot still*. Ils sont en cuivre et s'achèvent par un col de cygne lui-même relié à un condenseur. **Ils ne réalisent que des distillations simples.** Le whisky écossais est obtenu après une double distillation, c'est-à-dire après le passage par un dispositif où deux alambics sont branchés en série.

Document 3: Diagramme binaire isobare liquide-vapeur relatif au mélange eau-éthanol

Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol est représenté ci-contre sous une pression P = 1,0 bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol $x_{éthanol}$, et en ordonnée la température θ, exprimée en degré Celsius.



Q7. Préciser le nombre et la nature des phases dans les différents domaines I, II, III et IV et nommer les courbes 1 et 2 du diagramme binaire du document 3.

Q8. Nommer le mélange correspondant à $x_{éthanol} = 0,90$ et indiquer la propriété de ce mélange lors de la transition de phase liquide-vapeur.

Q9. On chauffe un mélange contenant une fraction molaire en éthanol de 0,05. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare correspondante en justifiant. Faire de même pour un mélange à $x_{éthanol} = 0,90$.

Q10. En vous appuyant sur une construction graphique réalisée sur le document réponse 1 à rendre avec la copie, déterminer la fraction molaire maximale en éthanol que présente le liquide à la sortie du dispositif à deux alambics décrit dans le document 2.

Q11. En réalité, le liquide recueilli en sortie du dispositif de double distillation présente une teneur en éthanol $x_{éthanol} = 0,42$. Proposer une explication à la différence observée.

Q12. Indiquer le pourcentage d'éthanol qui serait obtenu après une distillation fractionnée du même mélange qu'à la question précédente.

Donnée :

$R = 8,31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Problème n°3 : L'oxyde de zinc : un matériau technologique (Mines Ponts PC 2021)

Partie 1 : Les variétés cristallines de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO peut se présenter sous deux formes cristallines notées (A) et (B) (figure 6) selon la pression et la température.

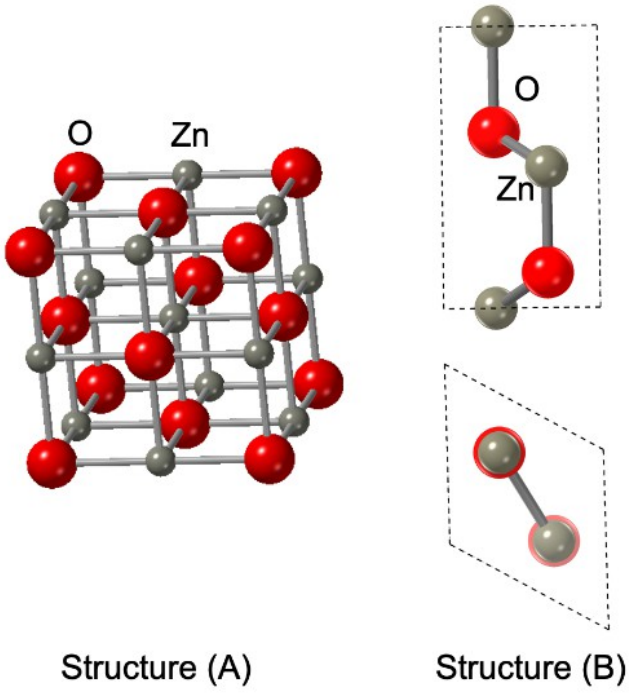


Figure 6 : Mailles des structures (A) et (B) de ZnO.
La maille de la structure (B) est présentée sous deux angles différents.

53- À quel type de réseau cristallin correspond la structure (A) ?

54- Sans utiliser le volume de la maille, déterminer le(s) paramètre(s) de maille de la structure (A).

55- Dans quels types de polyèdre de coordination se situent les ions (cations et anions) dans la structure (A) ?

56- Déterminer le nombre de cations et le nombre d'anions par maille pour les structures (A) et (B). En déduire le rapport des compacités pour les structures (A) et (B).

57- Dans le diagramme de phase pression-température de la figure 7, indiquer, en le justifiant, lesquels des domaines (1) et (2) correspondent aux structures (A) et (B).

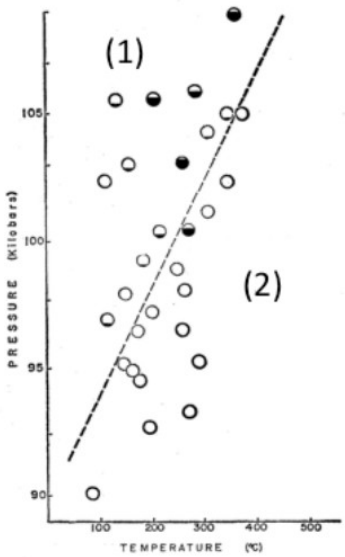


Figure 7 : Diagramme de phase pression-température de ZnO
d'après C. H. Bates *et al.*, *Science* 137, **993** (1962)

Partie 2 : Réalisation d'une jonction ZnO sur silicium

Document 4 : Description d'une jonction ZnO sur silicium

Une jonction est un dispositif constitué de l'association de deux matériaux ayant des propriétés électriques de natures différentes. Les jonctions interviennent au cœur de nombreux composants électroniques ou optoélectroniques. Dans une jonction, au moins un des deux matériaux est déposé sous forme de couche mince (épaisseur inférieure au micromètre) sur l'autre matériau, l'interface entre les deux matériaux étant plane.
Les couches minces de ZnO peuvent être déposées sur un substrat par différentes méthodes « physiques » ou « chimiques ». La technique *Pulsed Electron Deposition* (PED) compte parmi les méthodes physiques. Elle consiste à bombarder une cible, ici de ZnO, avec un faisceau pulsé d'électrons. L'impact du faisceau sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou d'ions qui vont ensuite se redéposer sur le substrat, dans le cas présent un wafer de silicium, pour former une couche mince de ZnO. L'ensemble est placé dans une enceinte sous vide.

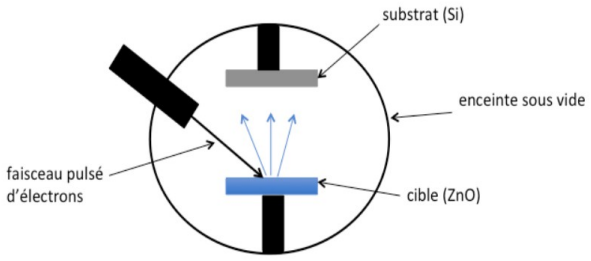


Schéma simplifié d'une enceinte de dépôt de couche mince par PED

Le substrat de silicium avant dépôt est naturellement recouvert d'une fine couche de silice SiO_2 de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette couche persiste après dépôt de ZnO sur le substrat entre ZnO et Si.
Après dépôt, on peut être amené à effectuer un traitement thermique, appelé recuit, de la jonction afin d'améliorer la qualité cristalline de la couche mince de ZnO déposée. Les températures de recuit peuvent être suffisamment élevées pour induire des réactions entre les différentes phases solides présentes.

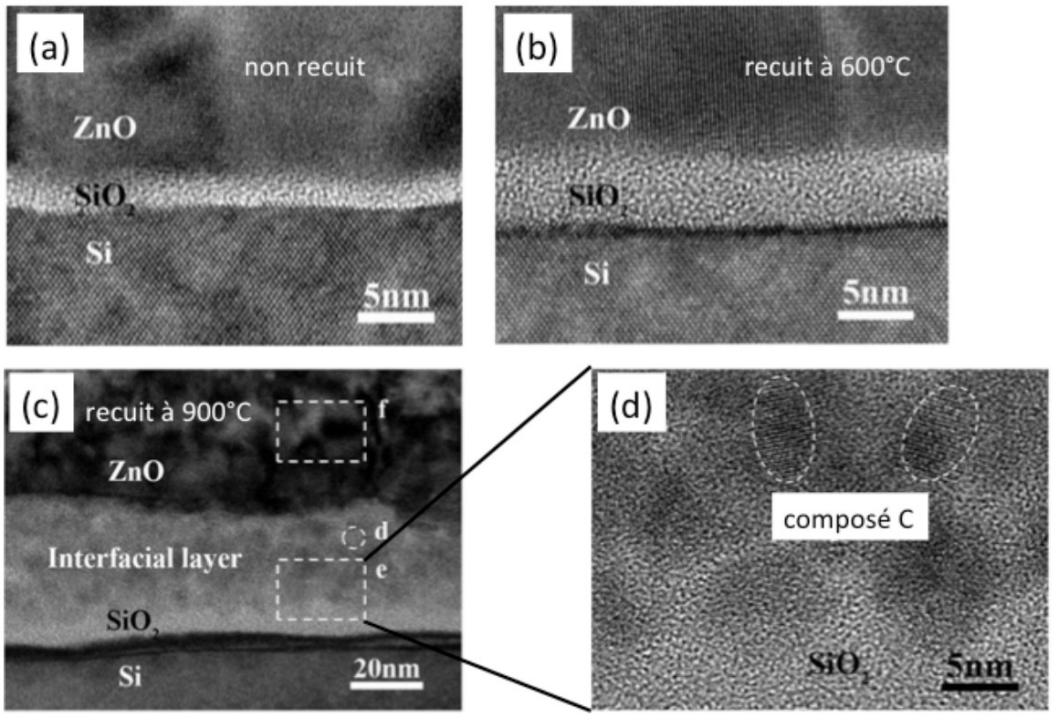


Figure 8 : Images en microscopie électronique à transmission (MET) d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium.
(a) Sans recuit après le dépôt,
(b) après un recuit à 600 °C après le dépôt,
(c) après un recuit à 900°C,
(d) vue agrandie d'une partie de la couche « Interfacial layer ».
d'après Q. Xie *et al.* , *Journal of Alloys and Compounds* **642**, 131–135 (2015)

58- La figure 8b montre qu'après un recuit à 600 °C de la jonction, il s'est produit une augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO_2 entre la couche de ZnO et le substrat de silicium. Quelle réaction pourrait expliquer la croissance de cette couche ?

59- Montrer que la réaction proposée est possible (on pourra choisir les conditions de la figure 8b).

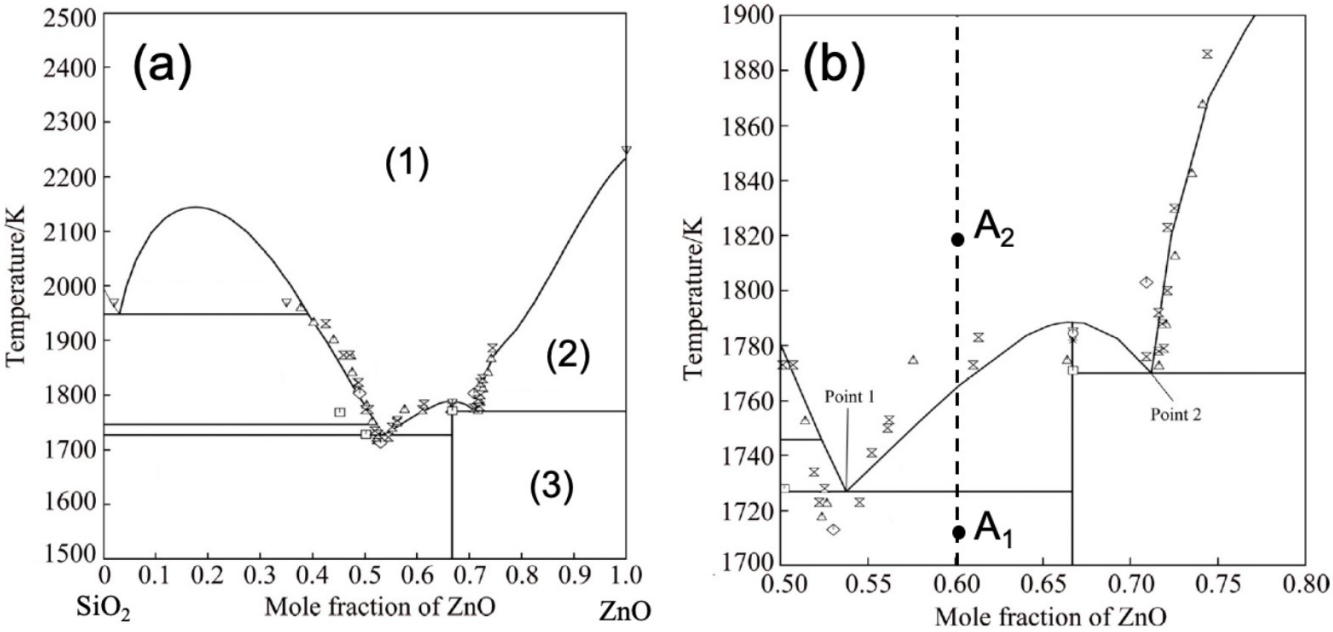


Figure 9 : Diagramme de phase du système ZnO-SiO_2 à pression ordinaire.
(a) Diagramme complet,
(b) agrandissement de la partie centrale du diagramme.
d'après I. Isomäki *et al. Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **28**, 1869−1877 (2018)
Important : en dessous de 1700 K, les phases sont inchangées.

Lorsqu'on recuit la jonction à plus haute température (typiquement 900 °C), en plus de la croissance de la couche de SiO_2, on observe à l'intérieur de cette couche (« Interfacial layer » sur la figure 8c), la formation de nano-cristaux d'un autre composé, noté composé C (zones entourées sur la figure 8d).

60- Identifier le composé C et déterminer sa température de fusion.

61- Proposer une hypothèse pour expliquer pourquoi le composé C n'est pas observé dans les jonctions recuites à 600 °C.

62- Indiquer l'état, liquide ou solide et les constituants des phases présentes dans les domaines (1), (2) et (3) du diagramme de phases du système ZnO-SiO_2 (figure 9a).

63- Comment nomme-t-on les points notés « Point 1 » et « Point 2 » sur le diagramme de phases (figure 9b) ?

On considère un mélange ZnO-SiO_2, dans les proportions représentées par la ligne pointillée verticale sur le diagramme de phases (figure 9b).

64- Déterminer la composition des phases présentes et leurs proportions molaires au point A_1.

65- Représenter, en l'expliquant, la courbe d'analyse thermique lorsqu'on chauffe le mélange à partir du point A_1 jusqu'au point A_2 (figure 9b).

Données :

- constante des gaz parfait :

$R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

- rayons ioniques

Zn^{2+} : 0,074 nm O^{2-} : 0,140 nm

- volumes des mailles des structures (A) et (B) de ZnO

structure (A) : 0,0784 nm^3 structure (B) : 0,0476 nm^3

- températures de fusion (T(K° = T(°C) + 273)

ZnO : 2247 K SiO_2 : 1986 K

- Grandeurs standard dans la gamme 600 °C – 900 °C

	Zn	Si	ZnO	SiO_2
$\Delta_f H°$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	0	0	-340	-900
$S°_m$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	86	48	103	117

$\Delta_f H°$: enthalpie molaire standard de formation, $S°_m$: entropie molaire standard