

## DM3 : Chimie

L'objectif du DM est de vous familiariser avec les notions vues en cours en les appliquant. Le travail en groupe est fortement encouragé et vous pouvez rendre une copie par groupe de 2 ou 3.

Le carbure de silicium, de formule SiC, a été découvert par Jöns Jacob BERZELIUS en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Il est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante. Les technologies actuelles permettent de réaliser des instruments constitués uniquement de SiC, que ce soient les miroirs, la structure ou les supports de détecteurs. En particulier la face optique des miroirs peut être revêtue de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais *chemical vapor deposition*) afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir une surface polissable parfaite.

Par exemple, le télescope spatial infrarouge HERSCHEL, lancé en 2009 et développé par l'agence spatiale européenne (ESA), opérationnel entre 2009 et 2013, emportait un miroir primaire de 3,5 m de diamètre, le plus grand miroir de l'espace, constitué de 12 segments en carbure de silicium fritté, assemblés par brasage.

### 1 Structure de la matière

1. Rappeler les règles permettant de déterminer la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome.
2. Le numéro atomique du carbone est  $Z_C = 6$ . Donner sa configuration électronique à l'état fondamental.
3. Le silicium Si est situé juste en-dessous du carbone dans le tableau périodique. Quel est son numéro atomique ?
4. Que peut-on dire des propriétés chimiques respectives du carbone et du silicium ?

### 2 Structure cristalline du $\beta$ -SiC

Le carbure de silicium présente de très nombreuses structures cristallines. Celle utilisée dans la fabrication de miroirs est la phase  $\beta$  ou 3C-SiC. La figure 1 représente la maille conventionnelle du  $\beta$ -SiC ainsi que son contenu ; les atomes de silicium, en gris, occupent les positions d'une structure cubique à faces centrées ; les atomes de carbone, en noir, occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

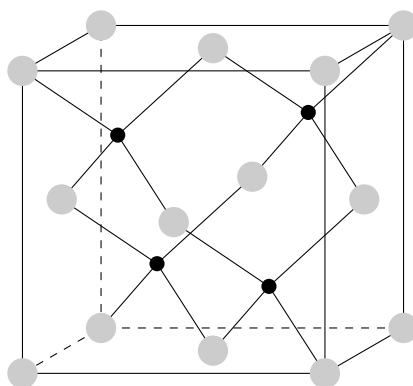


FIGURE 1 – Maille conventionnelle du  $\beta$ -SiC

5. Déénombrer le nombre d'atomes de carbone et de silicium contenus en propre dans la maille et conclure.

### 3 Formation de SiC par CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré. Généralement, plusieurs réactions se produisent conjointement, les produits des réactions indésirables étant évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à une température de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$  et sous pression réduite. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes :

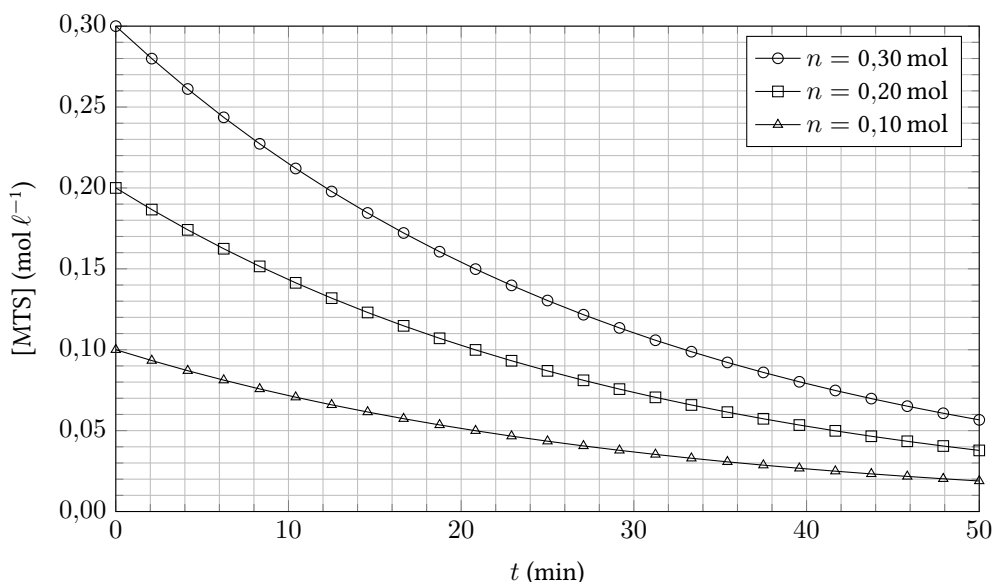
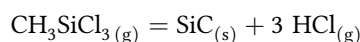


FIGURE 2 – Cinétique de décomposition du MTS

- une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux ;
- puis une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide.

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit



On se place à une température  $T_1$  pour laquelle la constante d'équilibre de cette réaction vaut  $K = 10$ .

On considère une enceinte vide, thermostatée à la température  $T_1$ , dans laquelle on introduit une quantité  $n = 1,0$  mol de MTS. On définit le taux de décomposition  $\alpha$  du MTS par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite. La pression dans l'enceinte est fixée à  $p = P^\circ = 1$  bar.

- Exprimer le quotient réactionnel  $Q_r$  de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard  $P^\circ$ .
- Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de  $n$  et de  $\alpha$ .
- Calculer la valeur de  $\alpha_{\text{éq}}$  à l'équilibre.
- Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de  $\alpha_{\text{éq}}$  ?

On considère maintenant une enceinte vide, de volume constant, thermostatée à la température  $T_2 = 1200$  K, dans laquelle, à la date  $t = 0$ , on introduit une quantité  $n$  de MTS. Pour cette température, la réaction de formation de carbure de silicium peut être considérée comme totale. La figure 2 représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte, pour différentes quantités  $n$  introduites, au cours du temps.

- Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  pour chacune de ces trois expériences. Que peut-on en déduire concernant l'ordre par rapport au MTS ?
- On notera  $k$  la constante de vitesse de la réaction. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS ?
- Exprimer la concentration en MTS dans l'enceinte au cours du temps, en fonction de la concentration initiale  $[\text{MTS}]_0$ , du temps et de la constante de vitesse  $k$ .
- Exprimer le temps de trois-quarts de réaction  $t_{3/4}$  en fonction de  $k$ .
- Que vaut le rapport  $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$  ? Ceci est-il vérifié dans le cas présent ?
- Une augmentation de la température de 100 K pour atteindre  $T_3 = 1300$  K entraîne une diminution du temps de demi-réaction d'un facteur 20. La constante de vitesse est fonction de la température  $T$  selon la loi d'ARRHENIUS

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où  $A$  (de même dimension que  $k$ ) et  $E_a$  (appelé énergie d'activation et exprimée en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) sont des constantes. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.