

Durée de l'épreuve : 4h

Remarques préliminaires importantes. Il est rappelé aux candidat(e)s que :

- ★ L'emploi de la calculatrice est autorisé.
- ★ Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ; les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés.
- ★ Tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italique ont pour objet d'aider à la compréhension du problème.
- ★ Tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le (la) candidat(e).
- ★ L'annexe est à rendre complétée en fin d'épreuve.

MICROSCOPIE EN CHAMP PROCHE

La microscopie en champ proche tire profit de phénomènes physiques qui ont un effet notable sur des gammes de distances inférieures au micromètre. Il est ici proposé l'étude de deux instruments permettant d'imager des surfaces avec une résolution inférieure à 10 nm : le microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) et le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope).

Données :

- Rayon de Bohr : $a_0 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ (ou $\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$)
- Masse de l'électron $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- Constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,1 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Electronvolt : $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Nombre volumique d'atomes de silicium dans la pointe de l'AFM : $\rho = 5,0 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
- Module d'Young du silicium : $E = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ U.S.I.}$

Quatrième partie CHIMIE DE LA POINTE AFM

L'AFM peut être utilisé selon deux modes distincts. Le mode « non contact » comme décrit précédemment et le mode « contact » qui consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation. Le but est de comparer les propriétés du silicium et du nitrure de silicium Si_3N_4 , deux matériaux durs, afin d'affecter à chacun de ces matériaux un mode d'utilisation.

Données thermodynamiques :

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Pression standard : $P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Température de fusion du silicium sous 1 bar : $T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1687 \text{ K}$

Température de fusion du nitrure de silicium sous 1 bar : $T_{\text{fus}}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 2173 \text{ K}$

Enthalpie standard de fusion du silicium : $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Si}) = 50,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ considérée indépendante de la température.

Données spécifiques :

Masse volumique du silicium : $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Masse molaire du silicium : $M = 28,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(\text{N}^{3-}) = 140 \text{ pm}$

Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(\text{Si}^{4+}) = 27 \text{ pm}$ (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)

Énergie de liaison Si-Si : $D_{\text{Si-Si}} = 225 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Électronégativité : $\chi(\text{N})=3,04$ $\chi(\text{Si})=1,90$

A. Structure du silicium

J1. Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de silicium Si ($Z=14$). Préciser ses électrons de cœur et de valence.

J2. En déduire sa position dans la classification périodique de Mendeleïev (numéro de période ; numéro de colonne). Citer un élément chimique très répandu qui possède la même configuration de valence. Quel sera l'élément le plus électronégatif des deux ? Justifier.

J3. Le silicium intervient naturellement dans de nombreux composés : SiO_2 , Si(OH)_4 , SiCl_4 . Donner la structure de Lewis pour chacun de ces composés. Quel est le nombre d'oxydation du silicium dans chacun des cas ?

B. Cristallographie du silicium et du nitrure de silicium

Le silicium forme une structure de type diamant, c'est à dire une structure cubique faces centrées centrées d'atomes de silicium, avec occupation d'un site tétraédrique (noté T) sur deux par un atome de silicium.

K1. Sur les figures 10, 10 bis et 10 ter ci-après quels sont les numéros correspondants aux sites T ? aux sites octaédriques d'une maille cubique faces centrées ?

K2. En déduire, dans une structure cubique faces centrées (cfc), le nombre de sites T et de sites O appartenant en propre à la maille

K3. En déduire la population de la maille de type diamant du silicium en détaillant le calcul. Préciser la coordinence de l'atome de silicium dans la structure.

K4. Écrire la relation entre le paramètre de la maille a et le rayon $r(\text{Si})$ de l'atome de silicium dans la structure de type diamant.

K5. A partir de la masse volumique fournie, établir que la valeur du rayon $r(\text{Si})$ est de 118 pm.

K6. Calculer la compacité de la structure. Commenter.

K7. Comment expliquer que le silicium soit un matériau très dur ? Pour ce faire, on détaillera la nature de la liaison Si-Si dans la structure.

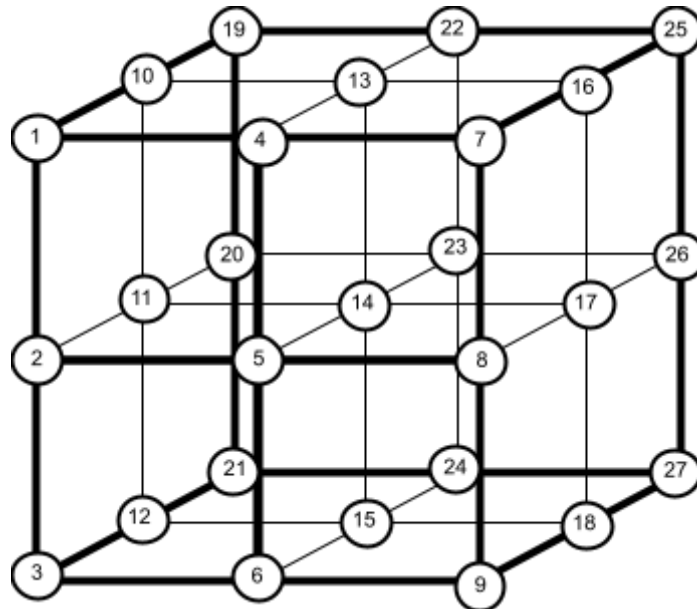


Figure 10. Structure cubique faces centrées

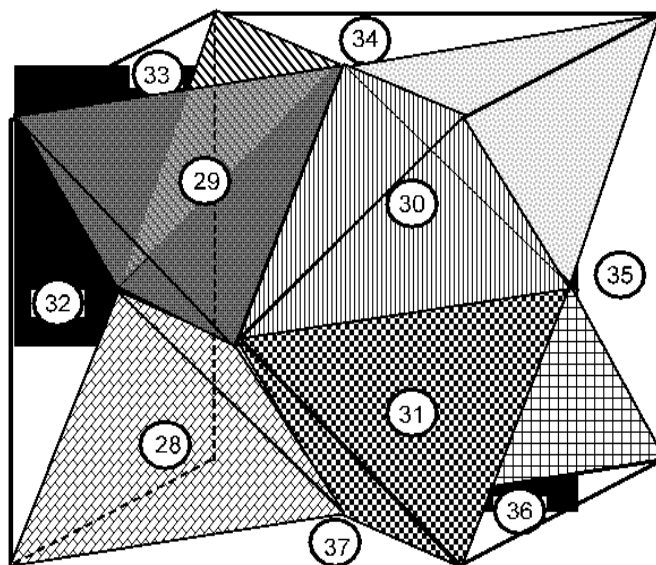


Figure 10 bis. Structure cubique faces centrées

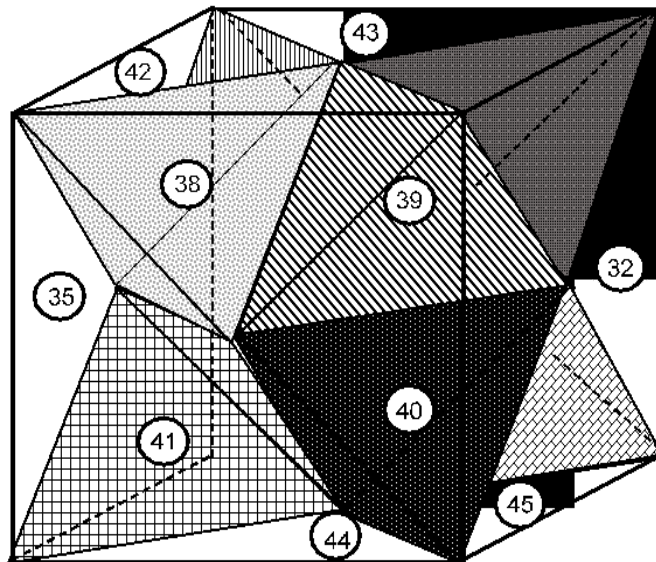


Figure 10 ter. Rotation de 180° de la figure 10 bis

Le nitrure de silicium, quant à lui, cristallise sous trois variétés dont l'une est appelée gamma. Cette dernière est une structure spinelle, c'est-à-dire une structure cubique faces centrées d'ions nitrure N^{3-} , dans laquelle les ions de Si^{4+} occupent $1/8^{\text{ème}}$ des sites tétraédriques (notés T) et la moitié des sites octaédriques (notés O).

K8. Le nitrure de silicium peut exister à l'état solide sous différentes variétés cristallines. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

K9. L'occupation des sites T et O est-elle cohérente avec la stœchiométrie de Si_3N_4 ?

K10. Dans une structure cfc, l'habitabilité des sites T est inférieure à celle des sites O. Déterminer l'habitabilité des sites T en détaillant le calcul. Sachant que les alliages Si_3N_4 sont des alliages d'insertion, en déduire le rayon maximal de l'ion Si^{4+} . Est-ce cohérent avec les données ?

K11. Quelle est la nature de la liaison entre Si^{4+} et N^{3-} ? Citer deux propriétés que la liaison confère au matériau et permettant de justifier l'utilisation de la pointe en nitrure de silicium en mode « contact » de l'AFM.

C. Production du nitrure de silicium

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer le nitrure de silicium Si_3N_4 . La plus simple est la formation de Si_3N_4 solide par adsorption de diazote gazeux sur le silicium solide. Dans cette dernière partie, il s'agit de déterminer la température atteinte en fin de procédé industriel lorsque la pression est de 1,00 bar.

Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits. Les phases solides sont non-miscibles et considérées pures. Les enthalpies standard de formation, entropies molaires standard et capacités calorifiques standard sont données à 298 K.

Espèce chimique	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Si (s)		23,9	18,8
N ₂ (g)		27,9	191
Si ₃ N ₄ (s)	- 744	95,0	107

L1. Écrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de Si_3N_4 , notée (1), avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles, dans le domaine de température T telle que $298 \text{ K} \leq T < 1687 \text{ K}$.

L2. Que vaut l'enthalpie standard de formation de Si(s) et de N₂(g) ? Pourquoi ? En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) à $T_0 = 298 \text{ K}$.

L3. Calculer l'entropie standard de réaction (1) à $T_0 = 298 \text{ K}$.

L4. En déduire la valeur de $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$, enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K puis la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction (1) à 298 K.

L5. Que peut-on déduire de ce dernier résultat, quant à l'avancement de la réaction (1) à 298 K ? Comment qualifie-t-on alors la réaction (1) ?

L6. On réalise la réaction (1) sous une pression P° de 1,00 bar, en introduisant les réactifs en proportions stœchiométriques. La température initiale des réactifs est de 298 K. Calculer la température finale du système en considérant la réaction (1) totale et adiabatique. Cette température peut-elle être atteinte en pratique dans une enceinte ?

L7. Dans l'industrie, les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques. En fin de réaction, il reste 90 % de la quantité de matière initiale de diazote. Calculer la température finale réellement atteinte lors de la production du nitrure de silicium.

*** FIN DE L'EPREUVE ***

Annexe

Question C5.

Résonance de l'amplitude des oscillations en fonction de la pulsation.

