

4

TSI

heures Calculatrices autorisées

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

I Un matériau pour la fabrication de miroirs de télescope : le carbure de silicium

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 $3,5m$ de diamètre, le plus grand miroir de l'espace, constitué de 12 segments en carbure de silicium fritté, assemblés par brasage.

I.A – Structure de la matière

I.A.1) Rappeler les règles permettant de déterminer la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome.

I.A.2) Le numéro atomique du carbone est $Z_C = 6$. Donner sa configuration électronique à l'état fondamental.

I.A.3) Le silicium Si est situé juste en-dessous du carbone dans le tableau périodique. Quel est son numéro atomique ?

I.A.4) Que peut-on dire des propriétés chimiques respectives du carbone et du silicium ?

I.B – 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 β 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.

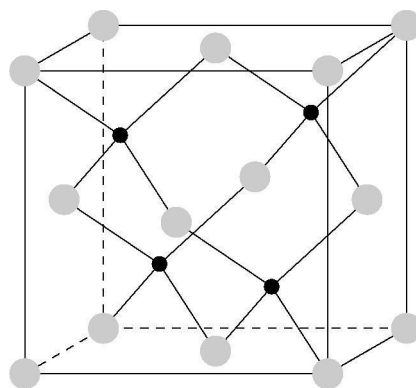


Figure 1 Maille conventionnelle du $\beta-SiC$

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

I.C – Formation de SiC par CVD

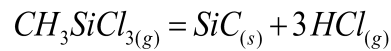
Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour 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* CH_3SiCl_3 est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite,

à une température de l'ordre de 1000°C et sous pression réduite. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes:

- 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 donne tableau 1 les enthalpies standard de formation à $T_0 = 298\text{K}$ de ces trois espèces; on se placera dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, c'est-à-dire que l'on considèrera que ces enthalpies standards ne dépendent pas de la température. Tous les gaz sont supposés parfaits et on prendra comme valeur de constante des gaz parfaits $R = 8,314\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Composé	$\text{CH}_3\text{SiCl}_{3(g)}$	$\text{SiC}_{(s)}$	$\text{HCl}_{(g)}$
$\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-529	-73,2	-92,3

Tableau 1

I.C.1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction.

I.C.2) Que peut-on dire déduire du signe de cette grandeur ? En déduire le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction avec la température T .

I.C.3) La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction à T_0 vaut $K^0(T_0) = 2,9.10^{-20}$. Déterminer la valeur de la température T_1 pour laquelle $K^0(T_1) = 10$. On rappelle la relation de VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

On se placera désormais à cette température.

On considère une enceinte vide, thermostatée à la température T_1 , dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0\text{mol}$ de MTS. On définit le taux de décomposition α 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 $p = P^0 = 1\text{bar}$.

I.C.4) 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^0 .

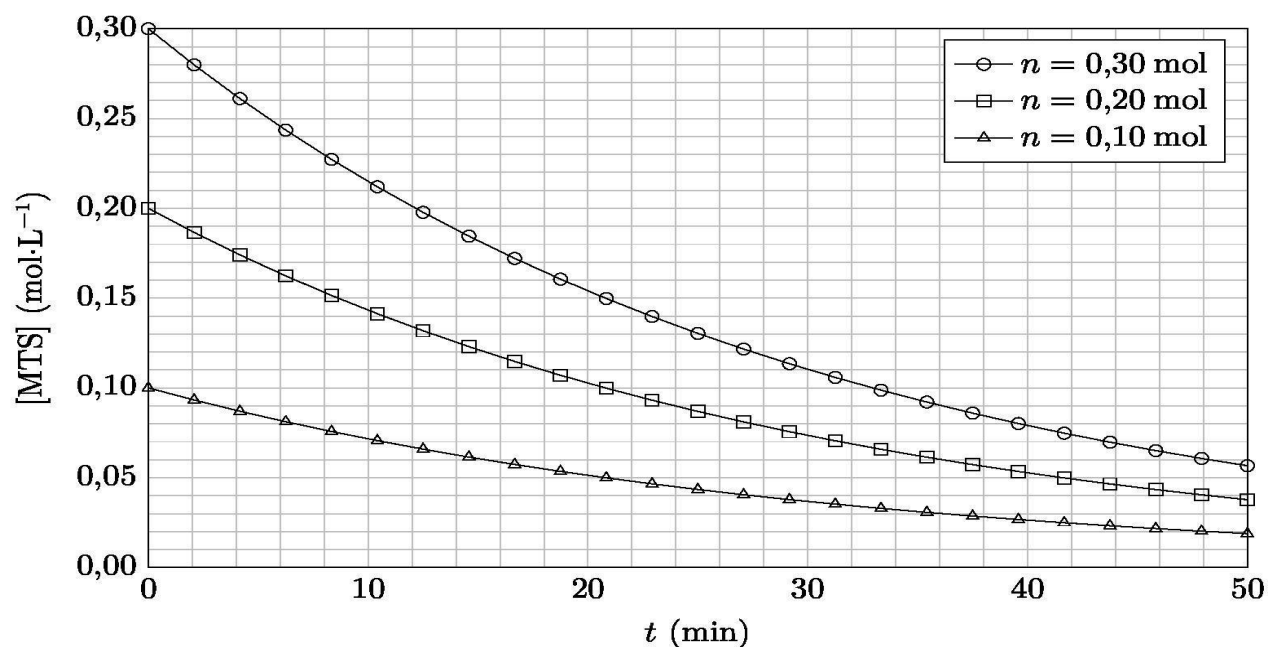
I.C.5) Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et α .

I.C.6) Calculer la valeur de α_{eq} à l'équilibre.

I.C.7) Calculer le transfert thermique Q échangé par l'enceinte au cours de la réaction.

I.C.8) Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de α_{eq} ?

On



considère maintenant une enceinte vide, de volume constant, thermostatée à la température $T_2 = 1200 \text{ K}$, 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.

Figure 2 Cinétique de décomposition du MTS

I.C.9) 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 ?

I.C.10) On notera k la constante de vitesse de la réaction. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS ?

I.C.11) Exprimer la concentration en MTS dans l'enceinte au cours du temps, en fonction de la concentration

initiale $[MTS]_0$, du temps et de la constante de vitesse k .

I.C.12) Exprimer le temps de trois-quarts de réaction $t_{3/4}$ en fonction de k .

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$$

I.C.13) Que vaut le rapport $t_{1/2}$? Ceci est-il vérifié dans le cas présent?

I.C.14) Une augmentation de la température de 100 K pour atteindre $T_3 = 1300\text{ K}$ 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 kJ.mol^{-1}) sont des constantes. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

I.C.15) La réaction se déroule toujours dans la pratique à une température de 1000°C , sous pression réduite et en présence de dihydrogène dans un réacteur ouvert.

En vous aidant de vos connaissances et des résultats du problème, justifier ces conditions opératoires en précisant en particulier pourquoi il est nécessaire de maintenir une température constante pour obtenir un film mince de haute qualité (dix lignes maximum).