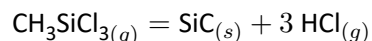


Formation de SiC par CVD

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS (formule CH_3SiCl_3) est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à température élevée 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 suivie d'une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide.

La transformation peut être modélisée par l'équation bilan globale :



On donne ci-dessous les enthalpies standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T_0 = 298 \text{ K}$ des trois espèces chimiques impliquées dans la réaction. On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que l'on considérera que ces enthalpies standard ne dépendent pas de la température.

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

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction. Commenter son signe.
- 2) Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction avec la température T .
- 3) La constante d'équilibre de la réaction à T_0 vaut $K^\circ(T_0) = 2,9 \cdot 10^{-20}$. Déterminer la valeur de la température T_1 pour laquelle $K^\circ(T_0) = 10$.
On se place 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. Le taux de décomposition α du MTS est défini 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 $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- 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° .
- 5) Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et de α .
- 6) En déduire une équation dont la résolution donne la valeur α_{eq} à l'équilibre. La résolution, non demandée, donne $\alpha_{eq} = 0,80$.

- 7) Calculer le transfert thermique Q échangé au cours de la réaction.
- 8) Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de α_{eq} ?



Correction

1) D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{SiC}}^\circ + 3 \Delta_f H_{\text{HCl}}^\circ - \Delta_f H_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}^\circ = 179 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Comme $\Delta_r H^\circ > 0$ alors la réaction est endothermique.

2) La loi de Van't Hoff s'écrit :

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

Ici, $\Delta_r H^\circ > 0$ donc K° est une fonction croissante de la température.

3) Par séparation des variables et intégration entre T_0 et T_1 ,

$$\int_{\ln(K_0^\circ)}^{\ln(K_1^\circ)} d \ln(K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_1^\circ}{K_0^\circ}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)$$

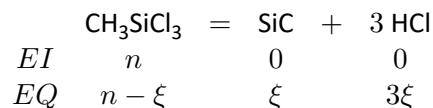
Ainsi,

$$T_1 = \left[\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln\left(\frac{K_1^\circ}{K_0^\circ}\right) \right]^{-1} = 862 \text{ K}$$

4) Par définition,

$$Q_r = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{MTS}} (P^\circ)^2}$$

5) Tableau d'avancement :



Par définition, le taux de décomposition vaut $\alpha = \xi_{eq}/n$. On en déduit les quantités de matière en fonction de α :

$$n_{\text{MTS}} = n(1 - \alpha) \quad n_{\text{SiC}} = \alpha n \quad \text{et} \quad n_{\text{HCl}} = 3\alpha n$$

6) Les pressions partielles s'expriment en fonction de α :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}} P \Rightarrow \begin{cases} P_{\text{MTS}} = \frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha} P \\ P_{\text{HCl}} = \frac{3\alpha}{1 + 2\alpha} P \end{cases}$$

D'après la loi d'action de masse,

$$K_1^\circ = \frac{27 \alpha_{eq}^3}{(1 + 2\alpha_{eq})^2 (1 - \alpha_{eq})} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$$

7) Procédons à un bilan enthalpique au cours de la transformation, qui est isotherme car dans une enceinte thermostatée. Ainsi,

$$\Delta H = Q = \xi_{eq} \Delta_r H^\circ \Rightarrow Q = \alpha_{eq} n \Delta_r H^\circ = 143 \text{ kJ}$$

8) La réaction se fait avec production de gaz en sens direct ($\sum \nu_{\text{gaz}} = 2 > 0$). D'après le principe de modération, une augmentation de pression déplace donc l'équilibre en sens inverse, c'est-à-dire diminue α_{eq} .