

Formation de SiC par CVD

1) D'après la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiC}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g})) = 179 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2)

L'enthalpie de la réaction est positive : la réaction dans le sens direct est donc endothermique.

D'après la loi de Van't Hoff, $d(\ln K^\circ)/dT = \Delta_r H^\circ/RT^2$.

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

3)

En intégrant la loi de Van't Hoff ($\Delta_r H^\circ$ est constante) :

$$\ln(K_1^\circ/K_0^\circ) = (\Delta_r H^\circ/R)(1/T_0 - 1/T_1)$$

$1/T_1 = 1/T_0 - (R/\Delta_r H^\circ) \ln(K_1^\circ/K_0^\circ)$ d'où $T_1 = 862 \text{ K}$ (qui est bien supérieure à T_0 , la constante étant plus grande).

4)

$$\text{Quotient de réaction : } Q_r = \frac{(P_{\text{HCl}}/P^\circ)^3}{(P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}/P^\circ)} = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3} P^{\circ 2}}$$

5)

Tableau d'avancement

	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g})$	$\text{SiC}(\text{s})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$n_{\text{tot gaz}}$
E.I	n	0	0	n
E(t)	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$3n\alpha$	$n(1+\alpha)$

6)

A l'équilibre : $Q_{\text{req}} = K^\circ(T_1) = \frac{P_{\text{HCl eq}}^3}{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \text{ eq}} P^{\circ 2}}$

Loi de Dalton : $P_i = x_i P_T = (n_i/n_{\text{tot gaz}}) P_{\text{tot}}$ et ici $P_{\text{tot}} = P^\circ$

D'où $\frac{27\alpha_{\text{eq}}^3}{(1+2\alpha_{\text{eq}})^2(1-\alpha_{\text{eq}})} = K^\circ(T_1) = 10$. On en déduit $\alpha_{\text{eq}} = 0,80$ (calculatrice)

7)

Le degré d'avancement à l'équilibre est $\xi_{\text{eq}} = n \alpha_{\text{eq}} = 0,80 \text{ mol}$.

$Q = \Delta H$ (réacteur isobare) = $\xi_{\text{eq}} \Delta_r H^\circ = 143 \text{ kJ}$.

8)

D'après la loi de modération de Le Châtelier, une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une **diminution de moles gazeuses**.

Le sens direct correspond à une augmentation de moles gazeuses ($\Delta v_g = 3 - 1 = 2 > 0$)

Donc une augmentation isotherme de la pression déplace l'équilibre dans le sens indirect : α_{eq} diminue.

9)

Le temps de $\frac{1}{2}$ réaction correspond au temps où le nombre de moles est divisé par 2 par rapport au nombre de moles initial.

n	0,10 mol	0,20 mol	0,30 mol
$t_{1/2}$	21 min	21 min	21 min

Le temps de demi-réaction est indépendant du nombre de moles initiales : la cinétique est **d'ordre**

10)

La cinétique est d'ordre 1 : $v(t) = k [\text{MTS}](t)$

la concentration en MTS à l'instant t vérifie l'équation différentielle : $-\frac{d[\text{MTS}]}{dt} = k [\text{MTS}]$

11)

En intégrant entre $t = 0$ et t : $\ln ([\text{MTS}]/[\text{MTS}]_0) = -kt$ ou $[\text{MTS}](t) = [\text{MTS}]_0 e^{-kt}$

12)

La loi d'Arrhénius donne :

$$A_{T_2} = 1200 \text{ K}, k(T_2) = A \exp(-E_a/RT_2)$$

$$A_{T_3} = 1300 \text{ K}, k(T_3) = A \exp(-E_a/RT_3)$$

Or $t_{1/2}(T_3) = \ln 2 / k(T_3)$ et $t_{1/2}(T_2) = \ln 2 / k(T_2)$ et

$t_{1/2}(T_3) = t_{1/2}(T_2)/20$ donc $k(T_3) = 20 k(T_2)$ d'où :

$$E_a = \ln(20) R / (1/T_1 - 1/T_2) = 388 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

13)

Une température élevée favorise la réaction dans le sens direct (réaction endothermique) ainsi que la cinétique de la réaction (voir étude précédente)

Une pression réduite favorise également la réaction (voir question I.C.8)

La température doit rester constante pour ne pas faire varier la composition finale et donc l'épaisseur de la couche mince.