

I. OBTENTION DU NITRURE DE SILICIUM

Le **nitru**re de silicium est un composé chimique de formule Si_3N_4 . On le connaît à l'état naturel (un minéral nommé **nierite**) depuis 1995, sous la forme de petites inclusions dans certaines météorites.

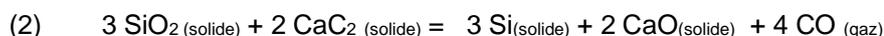
Il s'agit d'une céramique blanche plutôt légère ($3,2$ à $3,5 \text{ g/cm}^3$ selon la compacité du matériau), très dure ($8,5$ sur l'échelle de Mohs), relativement inerte chimiquement (attaquée seulement par l'acide fluorhydrique HF dilué et l'acide sulfurique H_2SO_4 à chaud), et demeurant stable thermiquement jusqu'à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

On la synthétise dorénavant pour l'employer dans l'industrie automobile (bougies, chambres de combustion, coussinets de culbuteurs, roulements à billes haut de gamme, que l'on trouve aussi dans des skate boards)

Le nitru

re de silicium est obtenu par la réaction suivante :

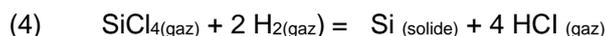
Le silicium, quant à lui, est fabriqué à partir de la silice SiO_2 (ou sable) selon :



Le silicium obtenu de cette manière contient beaucoup d'impuretés. Il est purifié par voie chimique. Les réactions de purification sont entre autres:



SiCl_4 est purifié, et isolé par distillation, et il est alors soumis à la réaction suivante qui fournit le silicium pur :



Q1. Après avoir défini une réaction de formation, citer, parmi les réactions (1), (2), (3), (4) quelles sont celles qui sont des réactions de formation. Calculer l'enthalpie standard de celles qui n'en sont pas.

On réalise la réaction (1) à pression constante $P = 1 \text{ Bar}$. Les réactifs sont pris dans les proportions stœchiométriques et la réaction est supposée adiabatique et totale. La température initiale des réactifs est de 300 K .

Q2. Calculer la température finale du système. Commenter .

Le protocole est donc modifié : la réaction est donc effectuée avec un courant d'azote pur sur du silicium divisé. La réaction est amorcée au début puis continue, l'azote et le nitru

re de silicium atteignant une température finale T_f . Pour simplifier, la température initiale des réactifs est prise égale à 300 K . La pression P au cours de l'expérience est constante. Cette pression vaut $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Dans ce système seulement 5% de l'azote est consommé.

Q3. Calculer la température finale. Commenter le double rôle de l'azote.

Données thermodynamiques :

Enthalpies standards de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{SiO}_2 (\text{solide})$	$\text{CO} (\text{gaz})$	$\text{CaC}_2 (\text{solide})$	$\text{SiCl}_4 (\text{gaz})$	$\text{HCl} (\text{gaz})$	$\text{CaO} (\text{solide})$	$\text{Si}_3\text{N}_4 (\text{solide})$
-910	-110	-60	-605	-92	-635	-744

Capacités calorifiques molaires standards en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{N}_2 (\text{gaz})$	$\text{Si}_3\text{N}_4 (\text{solide})$
30	95

Températures de changement d'état :

- Si_3N_4 : $T_{\text{fus}} = 1900 \text{ K}$
- SiCl_4 : $T_{\text{fus}} = -68^\circ\text{C}$ $T_{\text{eb}} = +57^\circ\text{C}$
- Si : $T_{\text{fus}} = 1414^\circ\text{C}$

On précise que SiO_2 est la formule chimique du sable (ou du verre, ou du quartz , qui en sont des variétés allotropiques) , et que CaC_2 est le carbure de calcium : il était communément vendu sous forme de "cailloux" jusqu'au début du XX° siècle. En présence d'eau, il produit le gaz acétylène (éthyne) , dont la flamme de combustion était utilisée pour l'éclairage.