

CORRECTION Exercice Thermo Eq $\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s})$

[1] L'étude de l'influence de T se fait grâce au signe de $\Delta_r H^\circ$
 $\Rightarrow$ Calcul de $\Delta_r H^\circ$: $\text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Si}(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g})$

$$\Delta_r H^\circ = 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) - \Delta_f H^\circ(\text{SiHCl}_3) \quad (\text{Car Si(s) et H}_2(\text{g}) \text{ sont des corps simples}).$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 3 \times -92 - (-489) = +213 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$$

Or $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0 \Rightarrow K^\circ(T)$ est une fonction croissante de T

Loi de Van't Hoff

$\Rightarrow$ la (R) est FAVORISÉE à HAUTE Température

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \Rightarrow \text{Calcul de } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow \text{Calcul de } \Delta_r S^\circ = 3S^\circ(\text{HCl}_g) + S^\circ(\text{Si}_s) - S^\circ(\text{H}_2g) - S^\circ(\text{SiHCl}_3g)$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = 3 \times 187 + 19 - 130 - 313 = +137 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = 213.10^3 - 137T \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

$$\Rightarrow K^\circ(1000^\circ\text{C}) = \exp\left(\frac{-213.10^3 + 137 \times 1273}{8,314 \times 1273}\right) = 0,026 = 10^{-1,58}$$

Bien que favorisée à haute température, la constante de la réaction reste très faible, même à 1000°C .

[2]

	$\text{SiHCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2(\text{g})$	$=$	$\text{Si}(\text{s})$	$+$	$3\text{HCl}(\text{g})$	$N_T \text{ gaz}$
EI	n		βn		0		0	$n(1+\beta)$
EF	$m - \xi$		$\beta m - \xi$		ξ		3ξ	
$\alpha = \frac{\xi}{m} \Rightarrow \xi = \alpha m$	$m(1-\alpha)$		$m(\beta-\alpha)$		αm		$3\alpha m$	$n(1+\beta+2\alpha)$

$$\Rightarrow Q = \frac{P_{HCl}^3 \cdot 1}{P_{SiHCl_3} \cdot P_{H_2} \cdot P^\circ} = \frac{x_{HCl}^3 \cdot P_T}{x_{SiHCl_3} \cdot x_{H_2} \cdot P^\circ} = \frac{n_{HCl}^3 \cdot P_T}{n_{SiHCl_3} \cdot n_{H_2} \cdot N_{T, gaz} \cdot P^\circ}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{(3\alpha)^3 \cdot P_T}{\cancel{n}(1-\alpha) \cdot \cancel{n}(\beta-\alpha) \cdot \cancel{n}(1+\beta+2\alpha) \cdot P^\circ}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{27 \cdot \alpha^3 \cdot P_T}{(1-\alpha) \cdot (\beta-\alpha) \cdot (1+\beta+2\alpha) \cdot P^\circ}$$

À l'équilibre, la loi de Guldberg et Waage est vérifiée $\Rightarrow$

$$K^o(T) = Q \Leftrightarrow 0,026 = \frac{27 \cdot \alpha^3 \cdot P_T}{(1-\alpha) \cdot (\beta-\alpha) \cdot (1+\beta+2\alpha) \cdot P^\circ}$$

[3] Malgré une constante d'équilibre très faible, l'excès de dihydrogène H_2 ($\beta = \infty$), permet un taux de conversion de $SiHCl_3$ non négligeable -

De même, en DIMINUANT, en plus, la pression, on obtient un taux de conversion très convenable (66,66%).

Justification : Soit un Equilibre réalisé :

$$\Delta_r G_{eq} = 0 = RT \ln \frac{Q}{K^o(T)} = RT \ln \frac{27 \cdot \alpha_{eq}^3 \cdot P_T}{(1-\alpha_{eq}) \cdot (\beta-\alpha_{eq}) \cdot (1+\beta+2\alpha_{eq}) \cdot P^\circ}$$

Si β augmente $\Rightarrow Q \searrow$

Si P_T diminue $\Rightarrow Q \searrow$

$$\Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow \alpha \nearrow$$

Car second principe
 $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$

Donc il est cohérent, avec le second principe, que travailler en gros excès de H_2 , et à pression faible, soit favorable à un bon taux de conversion.