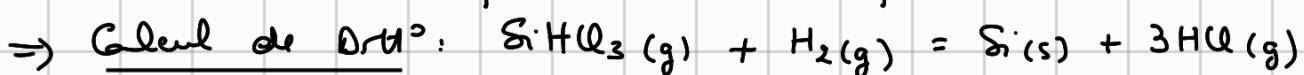


CORRECTION Exercice Thermo Eq  $\text{SiH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

[1] L'étude de l'influence de T se fait grâce au signe de  $\Delta rH^\circ$



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

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

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

$\Leftrightarrow$   $k$  ( $R$ ) est FAVORISÉ à HAUTE Température

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

$$\Rightarrow \text{Calcul de } \Delta_r S^\circ = 3S^\circ(\text{H}_2\text{g}) + S^\circ(\text{Si}(\text{s})) - S^\circ(\text{H}_2\text{g}) - S^\circ(\text{SiH}_3\text{g})$$

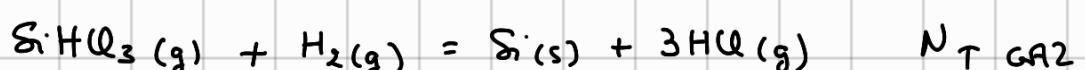
$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r S^\circ = 3 \times 187 + 19 - 130 - 313 = +137 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = 213.6^3 - 137T \quad (\text{J.mol}^{-1}).$$

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ(1000^\circ\text{C}) = \exp\left(\frac{-213.6^3 + 137 \times 1273}{8,314 \times 1273}\right) = 0,026 = 10^{-1,58}}$$

Bien que favorisé à haute température, la constante de la réaction reste très faible, même à  $1000^\circ\text{C}$ .

[2]



EI	$m$	$\beta m$	$0$	$0$	$n(1+\beta)$
----	-----	-----------	-----	-----	--------------

EF	$\{ m-\xi$	$\beta m-\xi$	$\xi$	$3\xi$
----	------------	---------------	-------	--------

$$\alpha = \frac{\xi}{m} \Rightarrow \xi = \alpha m \Rightarrow \{ m(1-\alpha) \quad m(\beta-\alpha) \quad \alpha m \quad 3\alpha m \quad n(1+\beta+2\alpha)$$

$$\Rightarrow Q = \frac{P_{\text{HCl}}^{\frac{3}{2}} \cdot 1}{P_{\text{SiHCl}_3} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P^{\circ}} = \frac{x_{\text{HCl}}^{\frac{3}{2}} \cdot P_T}{x_{\text{SiHCl}_3} \cdot x_{\text{H}_2} \cdot P^{\circ}} = \frac{n_{\text{HCl}}^{\frac{3}{2}} \cdot P_T}{n_{\text{SiHCl}_3} \cdot n_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{gaz}} \cdot P^{\circ}}$$

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

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

À l'équilibre, la loi de Guldberg et Waage est vérifiée =>

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

[3] Malgré une constante d'équilibre très faible, l'excès de dihydrogène H<sub>2</sub> ( $\beta=60$ ), permet un taux de conversion du SiHCl<sub>3</sub> non négligeable -

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

Justification : Soit un équilibre réalisé :

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

Si  $\beta$  augmente  $\Rightarrow Q \downarrow$

$$\Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow d\{ > 0 \Rightarrow \alpha \nearrow.$$

Si  $P_T$  diminue  $\Rightarrow Q \downarrow$

Car second principe  
 $dG \cdot d\{ < 0$

Donc il est cohérent, avec le second principe, que travailler en gros excès de H<sub>2</sub>, et à pression faible, soit favorable à un bon taux de conversion.