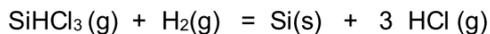


## EXERCICE 1

On précise que les questions 1. et 4. peuvent se résoudre indépendamment des questions 2. et 3.

A 1000°C le trichlorosilane ultra pur est réduit par H<sub>2</sub>, pour produire du silicium ultra pur, utilisé en électronique, selon la réaction :



1. La réaction est-elle plus favorable à haute ou basse température ? Calculer la constante de la réaction à 1000°C. Commenter.
2. Etablir l'expression du quotient de réaction en fonction du coefficient de dissociation  $\alpha$  de SiHCl<sub>3</sub> (g) et du rapport  $\beta$  entre les quantités initiales de moles de H<sub>2</sub> et SiHCl<sub>3</sub> ( $\beta \geq 1$ ), et de la pression totale P<sub>T</sub>. Poser l'équation qui vous permettrait de trouver  $\alpha$  en fonction de  $\beta$  et de P<sub>T</sub> (ne pas la résoudre)
3. Sous une pression P<sub>T</sub> de 1 bar, et pour  $\beta = 10$ , on montre que  $\alpha = 0,381$   
Sous une pression P<sub>T</sub> de 0,1 bar, et pour  $\beta = 10$ , on montre que  $\alpha = 0,666$   
Conclure. Justifier ce résultat par une étude générale de l'optimisation de la réaction par modification de  $\beta$  et P<sub>T</sub>

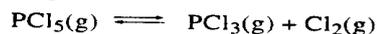
Données :

	$\Delta_f H^\circ$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
HCl (g)	-92	187
H <sub>2</sub> (g)		130
SiHCl <sub>3</sub> (g)	-489	313
Si(s)		19

4. Justifier les résultats de la question 3. par une étude de l'influence de la pression.

## EXERCICE 2

On considère l'équilibre suivant :



1) Déterminer la variance du système à l'équilibre :

- a) dans le cas général ;
- b) dans le cas de la dissociation de PCl<sub>5</sub>, introduit seul dans le réacteur. (Nombre de degrés de liberté dans ce cas).

2) En supposant le système fermé, indiquer l'influence :

- a) d'une élévation isotherme de la pression ;
- b) d'une augmentation isobare de la température ;
- c) d'une introduction isotherme et isobare de :  
 $\alpha$ ) de Cl<sub>2</sub> ou de PCl<sub>3</sub> ;  $\beta$ ) de PCl<sub>5</sub> ;  $\gamma$ ) d'un gaz inactif.

3) Déterminer la constante d'équilibre à 500 K.

4) Sous une pression constante  $p = 3,0$  bar et à 500 K, on mélange 0,1 mol de Cl<sub>2</sub>, 0,4 mol de PCl<sub>3</sub> et 0,15 mol de PCl<sub>5</sub>.

- a) Dans quel sens évolue le système ?
- b) Déterminer la composition à l'équilibre du système.

Données supposées indépendantes de la température :

espèces	Cl <sub>2</sub> (g)	PCl <sub>3</sub> (g)	PCl <sub>5</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	- 287,0	- 374,9
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	223,0	311,7	364,5

## EXERCICE 3

On peut déposer du nickel ( sur des pièces aéronautiques par exemple) par la décomposition thermique du nickel carbonyle Ni(CO)<sub>4</sub> :



1. Donner l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de T.
2. Montrer que l'état final d'équilibre ( c'est à dire le taux de conversion à l'équilibre du nickel carbonyle ) ne dépend que de T et de P.
3. A quelle température T obtient-on 95% de dissociation du nickel carbonyle sous 1 bar ?
4. Comment optimiser l'obtention du Nickel en modifiant la pression ? (on attend une justification précise).

Données :

	Ni(CO) <sub>4</sub> (g)	Ni (s)	CO (g)
$\Delta_f H^\circ$ kJ.mol <sup>-1</sup>	-602		-111
$S^\circ$ J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	409	30	198