

Calculatrices autorisées

Outils : Thermochimie. Équilibre chimique. Activité. Déplacement d'équilibre chimique. Premier principe industriel.

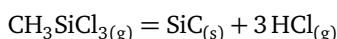
Formation du silicium solide par procédé CVD (centrale TSI)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré. Généralement, plusieurs réactions se produisent conjointement, les produits des réactions indésirables étant évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS CH_3SiCl_3 est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à une température de l'ordre de 1000°C et sous pression réduite. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes :

- une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux ;
- puis une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide.

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit



On donne **A** les enthalpies standard de formation à $T_0 = 298\text{ K}$ de ces trois espèces ; on se placera dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, c'est-à-dire que l'on considèrera que ces enthalpies standards ne dépendent pas de la température. Tous les gaz sont supposés parfaits et on prendra comme valeur de constante des gaz parfaits $R = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Composé	$\text{CH}_3\text{SiCl}_{3(g)}$	$\text{SiC}_{(s)}$	$\text{HCl}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	-529	-73,2	-92,3

Table A – Enthalpies standard de formation

- (1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
- (2) Que peut-on dire déduire du signe de cette grandeur ? En déduire le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction avec la température T .
- (3) La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction à T_0 vaut $K^\circ(T_0) = 2,9 \cdot 10^{-20}$. Déterminer la valeur de la température T_1 pour laquelle $K^\circ(T_1) = 10$. On rappelle la relation de VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R T^2}$$

On se placera désormais à cette température.

On considère une enceinte vide, thermostatée à la température T_1 , dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0\text{ mol}$ de MTS. On définit le taux de décomposition α du MTS par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite. La pression dans l'enceinte est fixée à $p = 2,0\text{ bar}$.

- (4) Exprimer le quotient réactionnel Q_r de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard P° .
- (5) Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et de α .
- (6) Calculer la valeur de α_{eq} à l'équilibre.
- (7) Calculer le transfert thermique Q donné à l'extérieur par l'enceinte au cours de la réaction.
- (8) Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de α_{eq} ?

Propulsion de la sonde Rosetta

Rosetta est une mission spatiale de l'Agence spatiale européenne dont l'objectif principal est de recueillir des données sur la composition du noyau de la comète 67P/Tchourioumov- Guérassimenko et sur son comportement à l'approche du Soleil. La sonde spatiale s'est placée en orbite autour de la comète puis, après une période d'observation de plusieurs mois, a envoyé le 12 novembre 2014 Philae, un petit atterrisseur, se poser sur sa surface pour analyser la composition de son sol et sa structure.

Dans le domaine de l'astronautique, la combustion destinée à fournir l'énergie nécessaire à la propulsion ne peut pas utiliser le dioxygène de l'air comme comburant. Les ergols sont les différentes substances embarquées. On parle de monergol lorsqu'un composé est employé seul et de propergol lorsque l'association d'ergols permet la réaction chimique. Pour la propulsion de Rosetta, la monométhylhydrazine est utilisée en association avec le peroxyde d'azote.

Aujourd'hui, l'hydrazine est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion. L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide (N_2H_4) en ammoniac gazeux (NH_3) et diazote gazeux (N_2).

- (1) Écrire l'équation équilibrée modélisant le bilan de la décomposition de l'hydrazine liquide.
- (2) Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle.
- (3) Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de l'hydrazine liquide. Justifier son utilisation pour propulser un engin aérien.

La décomposition du gaz se fait au sein d'une chambre de laquelle sont expulsés les gaz chauds à travers une tuyère.

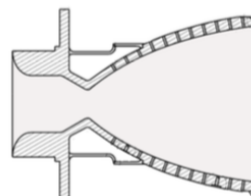
Dans la chambre de décomposition, après avoir amorcé la réaction, la transformation peut être supposée en assez bonne approximation comme isobare et adiabatique à $p_s \approx 100$ bar

- (4) En justifiant votre raisonnement, exprimer la température finale T_f qu'atteint un système initialement composé d'un volume $V_0 = 100$ L d'hydrazine dans la chambre de décomposition (initialement à température ambiante $T_0 = 298$ K). On donnera le résultat en fonction de C_{m,N_2} et C_{m,NH_3} , capacités molaires du diazote et de l'ammoniac gazeux et $\Delta_r H^\circ$.

Le gaz entre ensuite au sein d'une tuyère avant d'être éjecté vers l'extérieur.

On se place en régime stationnaire, et on suppose la tuyère calorifugée. On néglige la variation d'énergie potentielle de pesanteur, et on supposera que la vitesse de sortie est très importante devant celle d'entrée : $v_s \gg v_e$.

La pression en sortie de la chambre de décomposition est $p_s \approx 100$ bar.



- (5) Rappeler le premier principe de la thermodynamique pour les écoulements stationnaires.
- (6) En justifiant, montrer que la vitesse des gaz en sortie peut se mettre sous la forme :

$$v_s = \sqrt{2 \left(w_{\text{N}_2} \frac{C_{m,\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + w_{\text{NH}_3} \frac{C_{m,\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} \right) (T_f - T_s)}$$

où w_i est la fraction massique de l'espèce i dans le mélange, $C_{m,i}$ la capacité molaire de l'espèce i , M_i sa masse molaire et $T_s \approx 500$ K est la température de sortie des gaz.

- (7) Déterminer numériquement la vitesse de sortie en utilisant les données en fin d'énoncé
- (8) Quel débit massique avoir dans la tuyère pour que la propulsion équivaille à une force de poussée de $F_0 = 2,00$ kN ?
- (9) Quel doit donc être le débit volumique d'hydrazine ?

Données

Espèce chimique	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol) à 298 K	50,6	95,4	-46,2	0
M (g/mol)	32	32	17	28
C_m (J/K/mol)	120	130	60	32
Densité	1,1	-	-	-