

Calculatrices autorisées

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

Indications et erreurs fréquentes

▷ [Formation du silicium solide par procédé CVD (centrale TSI)]

- (1) ♦♦♦ Utiliser la loi de Hess.
Point de rédaction : Penser à citer le nom de la loi, et utiliser une expression littérale avant de faire l'application numérique.
- (2) ♦♦♦ On attend de préciser si la réaction est endothermique ou exothermique. Utiliser la loi de modération pour conclure.
- (3) ♦♦♦ Intégrer la loi de Van't Hoff entre l'état T_0 , $K^\circ(T_0)$ et T_1 , $K^\circ(T_1)$.
- (4) ♦♦♦ Erreur(s) fréquente(s) : Attention : le SiC est à l'état solide !
- (5) ♦♦♦ Bien lire la définition du coefficient α qui évolue au cours de la réaction. Si ξ est l'avancement molaire de la réaction alors, $\alpha = \frac{\xi}{n}$. Point de rédaction : Présenter les résultats dans un tableau d'avancement permet de gagner en clarté de rédaction.
- (6) ♦♦♦ Utiliser la loi d'action de masse (à l'équilibre $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$). Pour exprimer les pressions partielles, comme la pression totale est fixée, utiliser $P_i = x_i P$ avec x_i la fraction de l'espèce dans le mélange gazeux. Erreur(s) fréquente(s) : Attention, dans la quantité totale de gaz, il n'y a que les espèces gazeuses. La résolution est numérique avec un traceur de graphe par exemple. La solution est à chercher dans l'intervalle $[0;1]$.
- (7) ♦♦♦ La transformation étudiée est isobare et isotherme, on peut exprimer sans problème la variation d'enthalpie ΔH en utilisant $\Delta_r H^\circ$. Il faut ensuite justifier que $\Delta H = -Q$.
Erreur(s) fréquente(s) : Ici, Q est le transfert thermique donné à l'extérieur, donc $-Q$ est le transfert reçu par le système. Point de rédaction : Attention aux notations entre Q et Q_r .
- (8) ♦♦♦ La température est fixée, la constante d'équilibre est fixée. Étudier l'influence de la pression sur Q_r pour conclure.

▷ [Propulsion de la sonde Rosetta]

- (1) ♦♦♦ Bien lire l'énoncé pour repérer le nom des espèces. Penser à placer l'état physique des espèces.
- (2) ♦♦♦ C'est le vocabulaire qui est important dans cette question.
- (3) ♦♦♦ Utiliser la loi de Hess. Conclure sur le caractère exothermique ou endothermique pour répondre à la justification demandée.
Erreur(s) fréquente(s) : Attention aux erreurs de colonne dans le tableau : on veut bien l'hydrazine liquide dans la réaction étudiée.
Point de rédaction : Penser à citer le nom de la loi, et utiliser une expression littérale avant de faire l'application numérique.
- (4) ♦♦♦ Le raisonnement est complexe dans cette question. Il s'agit d'une étude classique de "température de flamme adiabatique".
 - Justifier que sur la transformation réelle $\Delta H = 0$.
 - Exprimer la quantité de matière d'hydrazine introduite.
 - Étudier la réaction chimique (supposée totale) pour trouver l'avancement final, et les quantités de matière de produits formés.
 - Décomposer la transformation réelle en une succession de deux transformations : d'abord la réaction chimique (à T_0 , car on a calculé $\Delta_r H^\circ$ à cette température), puis l'échauffement des gaz.
 - Exprimer ΔH sur chaque transformation et utiliser le fait que H soit une fonction d'état pour conclure.
- (5) ♦♦♦ On ne demande pas de démonstration, mais il faut quand même définir les lettres introduites.
- (6) ♦♦♦ La variation d'énergie potentielle massique est nulle, mais pas celle d'énergie cinétique massique. Il n'y a pas de pièces mécaniques dans la tuyère et les parois sont calorifugées. Utiliser la loi de Joule pour conclure, mais attention : la capacité du système dépend des capacités des constituants gazeux qui le compose.
- (7) ♦♦♦ Pour évaluer numériquement T_f , il faut utiliser la question (4). Pour évaluer les titres massiques, la somme des deux titres fait 1, et en reliant les quantités de matière des gaz (liés à la stoechiométrie de la réaction précédente), on peut relier les deux titres massiques.

- (8) ♦♦♦ La force de poussée correspond au débit massique multiplié par la vitesse d'éjection : $\vec{F} = -\frac{\delta m \vec{v}_s}{dt}$
- (9) ♦♦♦ Connaissant le débit massique identique en entrée et en sortie de tuyère (écoulement stationnaire), on peut remonter à la masse de gaz qui doit sortir par unité de temps de la chambre de combustion, donc à la masse d'hydrazine qui a été décomposée par unité de temps. La masse volumique se déduit de la densité.

Réponses (sans rédaction et sans justification)

Formation du silicium solide par procédé CVD

- (1) $\Delta_r H^\circ = 178,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- (2) Transformation endothermique. K° croît quand T augmente.
- (3) $T_1 = 864 \text{ K}$
- (4) $Q_r = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3} (P^\circ)^2}$
- (5) $n_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3} = n(1 - \alpha)$; $n_{\text{SiC}} = n\alpha$; $n_{\text{HCl}} = 3n\alpha$;
- (6) Résolution numérique : $\alpha_{\text{eq}} = 0,79$.
- (7) $Q = -141 \text{ kJ}$. Le système a reçu de l'énergie thermique.
- (8) Si P augmente, Q_r augmente et devient plus grand que K° , inchangé. La réaction va en sens inverse : α_{eq} diminue. On peut aussi utiliser la loi de Le Châtelier : par augmentation de pression la réaction se déplace dans le sens de la diminution du nb de moles gazeuses (donc ici vers la formation de CH_3SiCl_3)

Propulsion de la sonde Rosetta

- (1) $3\text{N}_2\text{H}_{4(l)} \rightarrow 4\text{NH}_{3(g)} + \text{N}_{2(g)}$
- (2) $\text{N}_{2(g)}$ est l'état standard de référence de l'élément azote à 298 K.
- (3) $\Delta_r H^\circ = -336,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Réaction exothermique : on va se servir de l'énergie libérée pour propulser l'engin.
- (4) $T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{m,\text{N}_2} + 4C_{m,\text{NH}_3}}$
- (5) cf. cours
- (6) $\frac{v_s^2 - v_e^2}{2} = -\Delta h = \frac{C_{\text{tot}}}{m} (T_f - T_s) = \frac{m_{\text{N}_2} c_{\text{N}_2} + m_{\text{NH}_3} c_{\text{NH}_3}}{m} (T_f - T_s)$. Conclure.
- (7) On montre que $\frac{w_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{w_{\text{NH}_3}}{4M_{\text{NH}_3}}$. $v_s \approx 2,0 \text{ km.s}^{-1}$
- (8) $D_m = 1,0 \text{ kg.s}^{-1}$
- (9) $D_v = 1,1 \text{ L.s}^{-1}$.