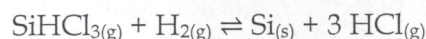


Section : PC1
Epreuve : Chimie générale
Date : 25 Février 2016

Durée : 1 h 30min

EXERCICE N°1 : Equilibre chimique.

Le silicium Si, utilisé dans la fabrication industrielle des composants électroniques, est obtenu par réduction à haute température du trichlorosilane SiHCl_3 par le dihydrogène, suivant l'équilibre :



- Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction à 298 K et commenter leurs signes.
- En admettant que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction sont indépendantes de la température, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de T.
 - Calculer sa valeur à $T = 1200 \text{ K}$.
 - Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 1200 K.
- On part d'un mélange stoechiométrique des réactifs porté à 1200 K.
 - Etablir l'expression de la pression partielle de HCl, à l'équilibre en fonction de la pression totale P_T et de la pression partielle du dihydrogène p_{H_2} .
 - En déduire l'expression de K_p en fonction de P_T et p_{H_2} .
 - Calculer la valeur de P_T si p_{H_2} du dihydrogène à l'équilibre est de 0,43 bar.
 - Calculer la valeur du taux de transformation α de trichlorosilane SiHCl_3 .
 - Calculer la valeur de la pression partielle de HCl.
- Préciser, en justifiant, l'effet sur la formation du silicium de :
 - l'augmentation de la température à P_T constante.
 - l'augmentation de P_T à T constante.
 - l'ajout de l'argon (gaz inerte) à P_T et T constantes.

Données :

$$R = 0,082 \text{ L.atm/mol.K} = 8,314 \text{ J/mol.K} = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Espèces chimique	$\text{SiHCl}_{3(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{Si}_{(s)}$	$\text{H}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{kJ.mol}^{-1})$	-489,7	-92,3		
$S^\circ_{298} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	310	187	21	131

EXERCICE N°2 : Equilibre Acido-Basique.

Soit une solution d'acide nitreux HNO_2 . Une mesure de pH de cette solution conduit à une valeur de 1,70.

1. a) Etablir la loi d'Ostwald.
b) Discuter, sans calcul, l'effet d'une forte dilution sur le comportement de l'acide nitreux.
2. a) Déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution. En déduire la concentration initiale C_0 de l'acide et le coefficient de dissociation α .
b) Calculer, en justifiant la réponse, la valeur de pH de cette solution.
c) Comparer pH mesuré et pH calculé et conclure.
- 3) A 100 mL de cette solution d'acide nitreux, on ajoute 50 mL de chlorure d'hydrogène (HCl) de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.
Quelles sont les nouvelles valeurs de pH et de α .
4. Expliquer la variation constatée des deux valeurs ainsi obtenues pour α .
5. Après une dilution trois fois, la concentration de 100 mL de la solution d'acide nitreux est de $21,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution après l'ajout de 1,77 g d'éthanoate de sodium (CH_3COONa), de volume négligeable. Justifier clairement votre réponse.

Données :

Masse molaire : $\text{Na} = 23$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$; $\text{H} = 1$.

$pK_a (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$.

$pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.