



# DS Chimie 2

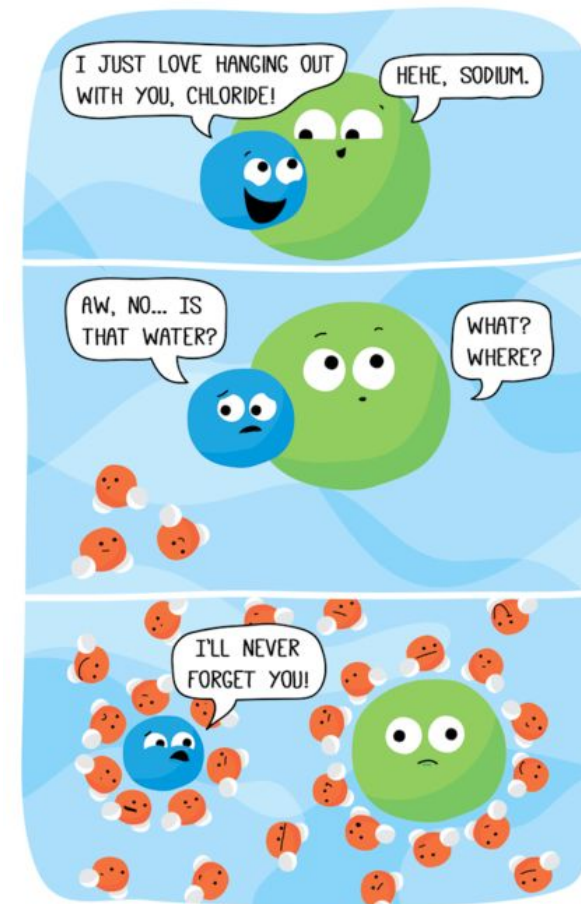


Durée : 2h

## CALCULATRICES AUTORISEES

Quelques consignes pour bien démarrer :

- *Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.*
- *Ne restez pas trop longtemps bloqué sur une question.*
- *Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.*
- *A l'intérieur d'un même exercice/problème, répondez aux questions dans l'ordre. Laissez de la place si vous sautez une question.*
- *On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.*

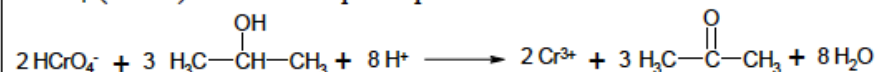


GETTING DISSOLVED CAN BE TRAUMATIZING.

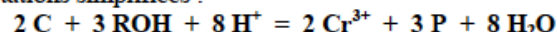
Beatrice the Biologist

## Exercice 1 Oxydation d'un alcool

On se propose dans cette partie d'étudier la cinétique de l'oxydation en milieu acide du propan-2-ol (noté ROH) en propanone (notée P) par l'ion hydrogénochromate  $\text{HCrO}_4^-$  (noté C). La réaction a pour équation bilan :



Soit avec les notations simplifiées :



Cette réaction est réalisée dans les conditions suivantes : la réaction est totale, la température et le volume sont constants, le milieu réactionnel est homogène.

On cherche la loi de vitesse sous la forme :  $v = k[\text{C}]^\alpha[\text{ROH}]^\beta[\text{H}^+]^\gamma$ , où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , les ordres partiels par rapport à C, ROH et  $\text{H}^+$  respectivement, sont des entiers.

On rappelle que :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### Expérience 1 :

Concentrations initiales :

$[\text{C}]_0 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{ROH}]_0 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{H}^+]_0 = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\theta = 30^\circ\text{C}$

Résultats expérimentaux :

On détermine la concentration [C] du réactif C toutes les 10 min pendant 100 min.

### Expérience 2 :

Concentrations initiales :

$[\text{C}]_0 = 2\text{C}_1$  ;  $[\text{ROH}]_0 = 3\text{C}_1$  avec  $\text{C}_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{H}^+]_0 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\theta = 30^\circ\text{C}$

Résultats expérimentaux :

t (min)	0	10	30	50	100	150	300
[C] (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

### Expérience 3 :

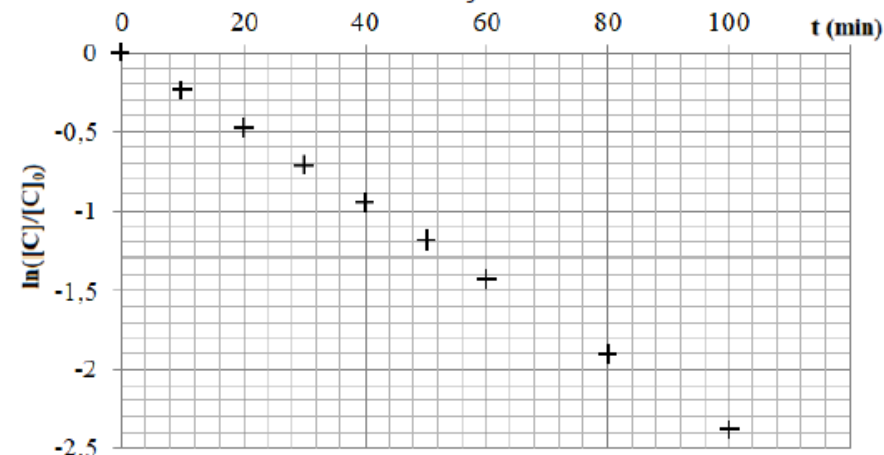
On détermine la constante de vitesse de la réaction à  $30^\circ\text{C}$  à l'aide des expériences précédentes. On détermine à l'aide d'une autre série d'expériences la constante de vitesse de la réaction à  $40^\circ\text{C}$ . Le rapport  $k_{40^\circ\text{C}} / k_{30^\circ\text{C}}$  vaut 1,8.

### Définition de la vitesse

- Donner l'expression de la définition de la vitesse  $v$  de la réaction faisant intervenir la concentration du réactif C.

### Étude de la première expérience

- En considérant les conditions de la 1<sup>ère</sup> expérience, montrer que la loi de vitesse peut se mettre sous une forme simplifiée :  $v = k_1[\text{X}]^n$  ; on précisera les expressions de  $k_1$  et de  $n$ , ainsi que la nature du réactif X.
- A partir des résultats de la 1<sup>ère</sup> expérience, on a tracé la courbe  $\ln([\text{C}]/[\text{C}]_0) = f(t)$  ci-dessous. Déterminer la valeur de  $n$  en justifiant.



- Déterminer la valeur de  $k_1$ .
- En déduire la valeur du temps de demi-réaction.

### Étude de la deuxième expérience

- En considérant les conditions de la 2<sup>ème</sup> expérience, montrer que la loi de vitesse peut se mettre sous une forme simplifiée :  $v = k_2[\text{C}]^m$  ; on précisera les expressions de  $k_2$  et de  $m$ .
- Vérifier par la méthode intégrale que les résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse  $m = 2$ . Conclure sur les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  et déterminer la valeur de  $k_2$ .

### Détermination de $\gamma$

- En utilisant le rapport  $k_1/k_2$ , déterminer la valeur de  $\gamma$ .
- Calculer la valeur de  $k$ .

### Influence de la température

- À l'aide des résultats de l'expérience 3, déterminer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

## Exercice 2 : Formation de carbure de silicium par CVD

Le carbure de silicium, de formule SiC, a été découvert par Jöns Jacob Berzlius en 1824. Il est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante. En particulier la face optique des miroirs peut être revêtue de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir une surface polissable parfaite.

### Données :

Les gaz sont supposés parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masses molaires ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  : 150 ; SiC : 40,1 ; HCl : 36,5

Aides au calcul :  $\ln(2) = 0,69$  ;  $\ln(20) = 3,0$  ;

$$69/21 = 3,3 \quad ; \quad 8,31 \cdot 3,0 \cdot 13 \cdot 12 = 3,9 \cdot 10^3$$

### Les parties A et B sont strictement indépendantes

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (noté MTS) est très souvent choisi. La réaction (R), qui se déroule sur un solide en graphite servant de support, admet pour équation – bilan :  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g}) = \text{SiC}(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$

On pourra noter cette équation (R) :  $\text{MTS}(\text{g}) = \text{SiC}(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$

### Partie A : étude thermodynamique

- On considère une enceinte initialement vide, de volume constant  $V$ , maintenue à la température constante  $T$ , dans laquelle on introduit  $n_0$  moles de MTS. Déterminer l'expression littérale du quotient de réaction  $Q_r$  en fonction de  $n_0$ , de l'avancement  $\xi$  de la réaction et de tout paramètre constant utile.

### Partie B : étude cinétique

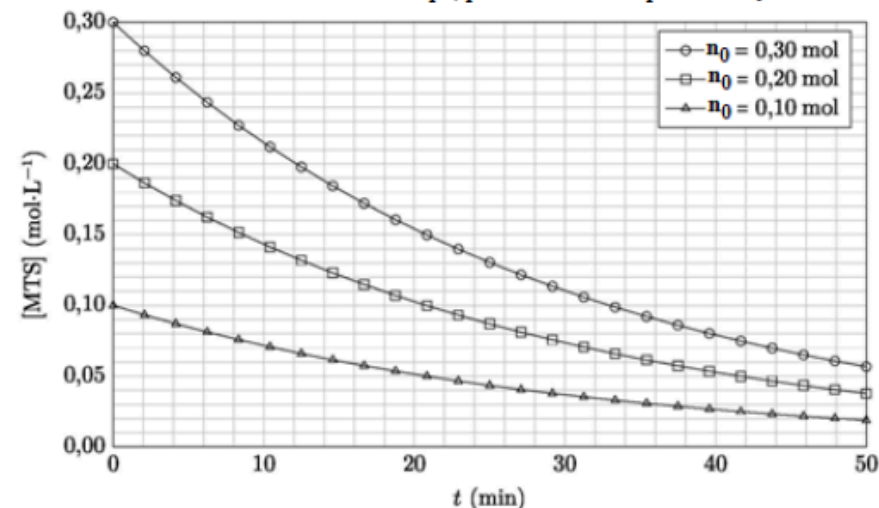
On étudie dans cette partie B la cinétique de cette réaction (R), dans des conditions telles que la réaction peut être considérée comme quantitative. On pourra noter l'équation cette équation (R) :



Cette réaction admet un ordre entier que l'on notera  $\alpha$ . On notera  $k$  la constante de vitesse. Cette réaction est suivie par la mesure de la pression  $P$  du mélange gazeux au cours du temps, dans une enceinte de volume  $V$  fixe, maintenue à température  $T$  constante, et ne contenant au départ que le réactif MTS. On note  $n_0$  la quantité de matière initiale en MTS. On considérera que le volume occupé par le gaz est constant et égal à  $V$  (on néglige le volume du solide devant celui du gaz).

- Montrer que le suivi cinétique effectué permet d'accéder expérimentalement aux valeurs de la concentration  $[\text{MTS}]$  en méthyltrichlorosilane dans l'enceinte au cours du temps. On exprimera pour cela  $[\text{MTS}]$  en fonction de  $P$ ,  $n_0$  et de tout paramètre constant utile.

On considère une enceinte vide, de volume constant ( $V = 1,0 \text{ L}$ ), maintenue à la température  $T_1 = 927^\circ\text{C}$ , dans laquelle, à la date  $t = 0$ , on introduit une quantité de matière  $n_0$  de MTS. La figure ci-dessous représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte au cours du temps, pour différentes quantités  $n_0$  introduites.



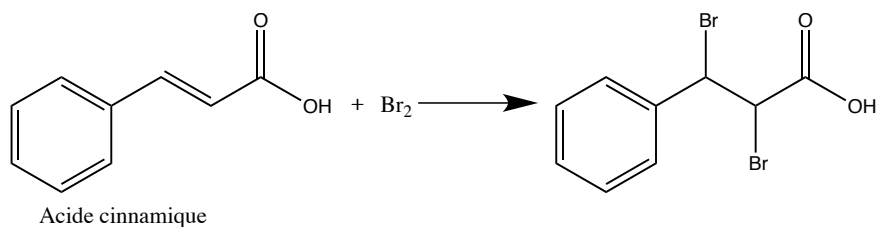
- Déterminer, en justifiant votre réponse, la valeur du temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$  pour chacune de ces trois expériences. Que peut-on en déduire concernant l'ordre  $\alpha$  par rapport au MTS ? Justifier (les démonstrations détaillées des expressions littérales utilisées sont attendues).
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$  à la température  $T_1 = 927^\circ\text{C}$ .
- Calculer la masse molaire du mélange gazeux présent dans l'enceinte lorsque la réaction a atteint un avancement tel que le taux de décomposition du MTS est de 25 %.
- On définit le temps de  $3/4$  de réaction (noté  $\tau_{3/4}$ ) comme le temps nécessaire à la consommation de 75% du MTS. Quel est le lien entre  $\tau_{1/2}$  et  $\tau_{3/4}$  ? Justifier.
- Une augmentation de cent degré pour atteindre la température  $T_2 = 1027^\circ\text{C}$  entraîne une diminution du temps de demi-réaction d'un facteur vingt. En déduire la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction.

### Exercice 3 : Questions de TP

1. Expliquer le rôle d'un réfrigérant.
2. Lorsque l'on réalise une filtration, pourquoi utilise-t-on plutôt un solvant froid pour laver le produit ?
3. Expliquer succinctement le principe d'une recristallisation (On attend certains mots clés).
4. Commenter toutes les étapes de la recristallisation :
  - a. Pourquoi mettre le minimum de solvant de recristallisation ?
  - b. Pourquoi laisser refroidir à température ambiante avant de refroidir dans un bain de glace ?

5. Calcul d'un rendement :

On réalise la réaction suivante :



On mélange 5,5 g d'acide cinnamique et 2 mL de dibrome liquide. On obtient expérimentalement 10,3 g de produit.

**Calculer le rendement de la réaction.**

Données :

Masse molaire de l'acide cinnamique :  $M_A = 148 \text{ g/mol}$

Densité du dibrome :  $d = 3,11$

Masse molaire du dibrome :  $M_B = 159,8 \text{ g/mol}$