

# PHYSIQUE-CHIMIE. DEVOIR SURVEILLÉ 5

Vendredi 20/12/2024. Durée : 2h

## CONSIGNES

- ▷ **La calculatrice est autorisée.** Les autres outils électroniques (téléphone, tablette...) et documents papier sont strictement interdits. Un brouillon est autorisé.
- ▷ Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- ▷ Ne pas utiliser de correcteur.
- ▷ Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.
- ▷ Numéroter les pages de votre copie.

Le sujet comporte **trois parties indépendantes**.

### Partie I - L'arbre de Diane

Changer le plomb en or, le rêve des alchimistes. Nous en sommes bien loin... Tout ce que la chimie peut vous proposer, c'est de "transformer" un fil de cuivre en petit arbre d'argent, le fameux arbre de Diane.

Le protocole décrit ci-dessous est une variante de cette jolie expérience.

Dans un bécher, on mélange un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{NO}_3^{-}_{(aq)}$ ) de concentration  $c_1 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 20 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{NO}_3^{-}_{(aq)}$ ) de concentration  $c_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On plonge ensuite dans ce bécher un fil de cuivre bien décapé de masse  $m_{\text{Cu}} = 1,0 \text{ g}$ .

On observe la formation d'un dépôt métallique de couleur argentée à la surface du fil de cuivre. La solution a une teinte bleue de plus en plus marquée.



FIGURE 1 – Photographie du fil de cuivre retiré du bécher en fin d'expérience

Données :

Masses molaires du cuivre et de l'argent :  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Q1.** Exprimer la concentration initiale des ions  $\text{Ag}^+$  (notée  $[\text{Ag}^+]_i$ ) et celle des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (notée  $[\text{Cu}^{2+}]_i$ ) dans le mélange, en fonction de  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$ . Faire l'application numérique.

**Q2.** Justifier qu'une transformation a lieu. Indiquer, en justifiant, s'il s'agit d'une transformation physique, chimique ou nucléaire.

**Q3.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation, avec les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possible. On précise que les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  sont spectateurs.

On donne la constante d'équilibre associée à cette équation à  $25^\circ\text{C}$  :  $K^\circ = 2,2 \times 10^{15}$ .

**Q4.** Exprimer le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  associé à l'équation précédente dans l'état initial du système, d'abord en fonction des activités, puis en fonction de  $[\text{Cu}^{2+}]_i$ , de  $[\text{Ag}^+]_i$  et de la concentration standard de référence  $c^\circ = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En déduire le sens de l'évolution spontanée du système.

**Q5.** Calculer les quantités de matière des réactifs et des produits dans l'état initial.

**Q6.** Dresser le tableau d'avancement de la réaction, et déterminer la composition du système dans l'état final. Vous pourrez faire une hypothèse sur le caractère total ou limité de la réaction et vérifier ensuite sa cohérence.

## Partie II - Le carbure de silicium

Le carbure de silicium, de formule  $\text{SiC}$ , a été découvert par Jöns Jacob Berzelius en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Il est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante.

Le carbure de silicium présente de très nombreuses structures cristallines. Celle utilisée dans la fabrication de miroirs est la phase  $\beta$  ou 3C-SiC. La figure ci-dessous représente la maille conventionnelle du  $\beta$ -SiC ainsi que son contenu : les atomes de silicium, en gris, occupent les positions d'une structure cubique à faces centrées ; les atomes de carbone, en noir, occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

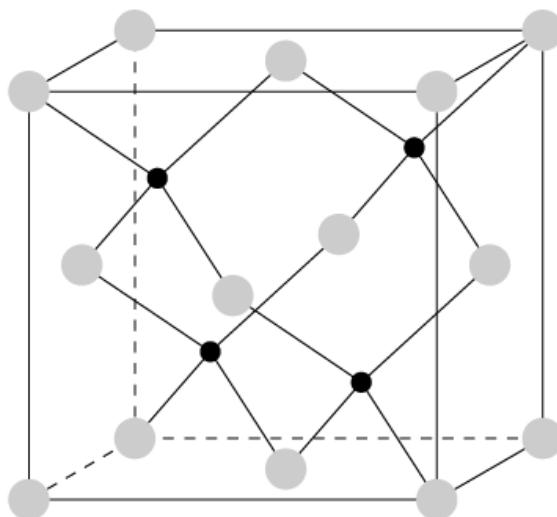


FIGURE 2 – Maille conventionnelle du  $\beta$ -SiC

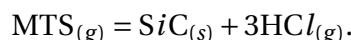
**Q7.** Dénombrer les atomes de carbone et de silicium contenus en propre dans la maille. Commenter.

**Q8.** Calculer la masse volumique du carbure de silicium. On donne le paramètre de maille  $a = 436 \text{ pm}$ , le nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et les masses molaires atomiques du carbone et du silicium :  $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_{Si} = 28,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les miroirs des instruments spatiaux peuvent être revêtus de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition »).

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC, parmi lesquels le méthyltrichlorosilane (MTS), de formule brute  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ .

La transformation peut être modélisée par l'équation bilan :



On étudie cette réaction à température  $T_1 = 870\text{K}$ , où sa constante thermodynamique d'équilibre vaut  $K^\circ(T_1) = 10$ . On considère une enceinte vide, thermostatée à la température  $T_1$ , dans laquelle on introduit une quantité  $n = 1,0 \text{ mol}$  de MTS. La pression  $P$  dans l'enceinte est maintenue constante et égale à 1 bar.

**Q9.** Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  de la réaction en fonction des activités, puis en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard  $P^\circ$ .

Le taux de décomposition  $\alpha$  du MTS est défini par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi et de la quantité initiale de MTS introduite.

**Q10.** Exprimer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes en fonction de  $P$  et  $\alpha$ .

**Q11.** En déduire une équation dont la résolution donne la valeur  $\alpha_{eq}$  du taux de dissociation à l'équilibre.

Un code rédigé en langage de programmation Python est fourni ci-dessous :

```
1 def dichotomie(f,a,b,epsilon):
2     while (b-a)/2 > epsilon:
3         c=(a+b)/2
4         if f(a)*f(c)>0:
5             a=c
6         else:
7             b=c
8         return (a+b)/2
9
10 def f(alpha):
11     K=10
12     return K-27*alpha**3/((1+2*alpha)**2*(1-alpha))*P**2
13
14 P=1
15 print('alpha=' ,100*dichotomie(f,0,1,0.001),'%')
```

**Q12.** Expliquer en dix lignes maximum le but ultime de ce programme et la méthode mise en œuvre pour atteindre ce but.

**Q13.** L'exécution de ce code affiche dans la console : alpha= 79.78515625%. En déduire la quantité de matière de carbure de silicium solide formée.

On considère maintenant une enceinte vide, de volume constant, thermostatée à la température  $T_2 = 1200\text{K}$ , dans laquelle, à la date  $t = 0$ , on introduit une quantité  $n$  de MTS. À cette température, la réaction de formation de carbure de silicium peut être considérée comme totale.

La figure ci-dessous représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte, pour différentes quantités  $n$  introduites, au cours du temps.

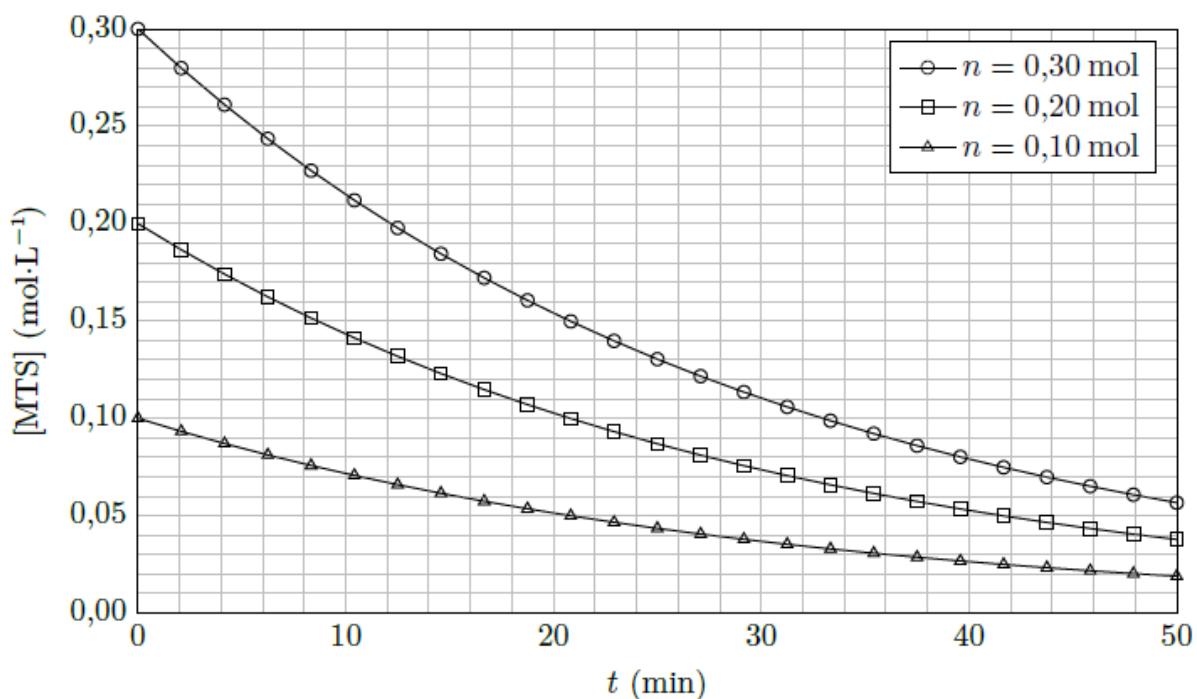


FIGURE 3 – Cinétique de décomposition du MTS

**Q14.** Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Déterminer sa valeur pour chacune de ces trois expériences par une méthode graphique. Vous ferez apparaître les traits de construction sur la figure reproduite en annexe, à rendre avec votre copie.

**Q15.** La réaction possède un ordre entier par rapport au MTS. Déterminer la valeur de cet ordre.

**Q16.** On note  $k$  la constante de vitesse de la réaction. Établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS.

**Q17.** Exprimer la concentration en MTS dans l'enceinte au cours du temps, en fonction de la concentration initiale  $[MTS]_0$ , du temps et de la constante de vitesse  $k$ .

**Q18.** Une augmentation de la température de 100K pour atteindre  $T_3 = 1300\text{K}$  entraîne une diminution du temps de demi-réaction d'un facteur 20. La constante de vitesse est fonction de la température  $T$  selon la loi d'Arrhenius  $k(T) = Ae^{-E_a/(RT)}$  où  $A$  (de même dimension que  $k$ ) et  $E_a$  (appelé énergie d'activation et exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont des constantes. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

### Partie III - Un réchaud en altitude

Tout vrai randonneur sait que le temps de cuisson des aliments dans l'eau bouillante change avec l'altitude. Ceci est lié au fait que la pression diminue avec l'altitude.

La loi fondamentale de la statique des fluides dans le champ de pesanteur uniforme donne les variations de la pression  $p$  avec l'altitude  $z$  (l'axe des  $z$  est vertical ascendant) :

$$\frac{dp}{dz} = -\mu_{air}g$$

où  $\mu_{air}$  est la masse volumique de l'air et  $g$  la norme de l'accélération de la pesanteur supposée uniforme.

L'air est assimilé à un gaz parfait diatomique de masse molaire  $M_{air}$ . L'atmosphère est supposée isotherme (sa température absolue est constante). On note  $T_0$  la température et  $p_0$  la pression à altitude nulle :  $z = 0$ .  $R$  est la constante des gaz parfaits.

**Q19.** Justifier qu'on peut considérer que l'air est un gaz diatomique.

**Q20.** Déterminer l'expression de  $\mu_{air}$  en fonction de  $p$ ,  $R$ ,  $T_0$  et  $M_{air}$ .

**Q21.** En déduire que  $p$  est solution de l'équation différentielle

$$\frac{dp}{dz} + \frac{p}{D} = 0$$

où on exprimera  $D$  en fonction de  $g$ ,  $R$ ,  $T_0$  et  $M_{air}$ .

**Q22.** Déterminer l'unité de  $D$  à partir de l'équation différentielle, puis à l'aide de son expression. On l'exprimera à partir des unités de base du Système International.

**Q23.** Déterminer l'expression de  $p$  en fonction de  $z$ , de la pression  $p_0$  et de  $D$ . Cela confirme-t-il que la pression diminue avec l'altitude ?

**Q24.**  $D$  est de l'ordre de 8 km. Que vaut la pression à 2 km d'altitude sachant que  $p_0$  vaut 1 bar ?

**Q25.** On donne ci-dessous l'allure du diagramme d'équilibre pression-température du corps pur eau. Recopier ce diagramme et identifier les domaines. Préciser le nom du point d'intersection des trois courbes qui y apparaissent.

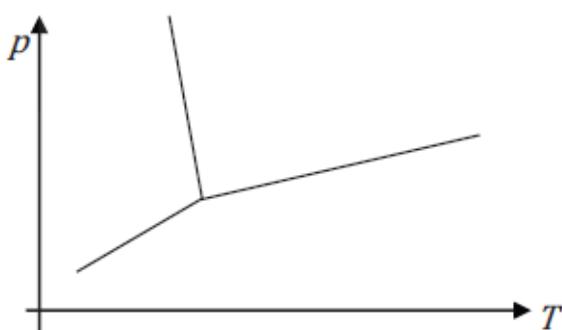


FIGURE 4 – Diagramme pression-température du corps pur eau

**Q26.** On assimile l'ébullition à une vaporisation. Justifier à l'aide du diagramme ci-dessus que la température d'ébullition diminue avec l'altitude.

La courbe d'évolution de la **pression de vapeur saturante** en bar (ou pression d'équilibre liquide-vapeur) de l'eau en fonction de  $\theta$ , la température en degrés Celsius, est donnée en annexe.

**Q27.** Déterminer la température d'ébullition de l'eau à 2 km d'altitude. La cuisson des aliments dans l'eau bouillante va-t-elle être plus longue ou plus courte en altitude ?

**FIN**

## Annexe - Document réponse à rendre avec la copie

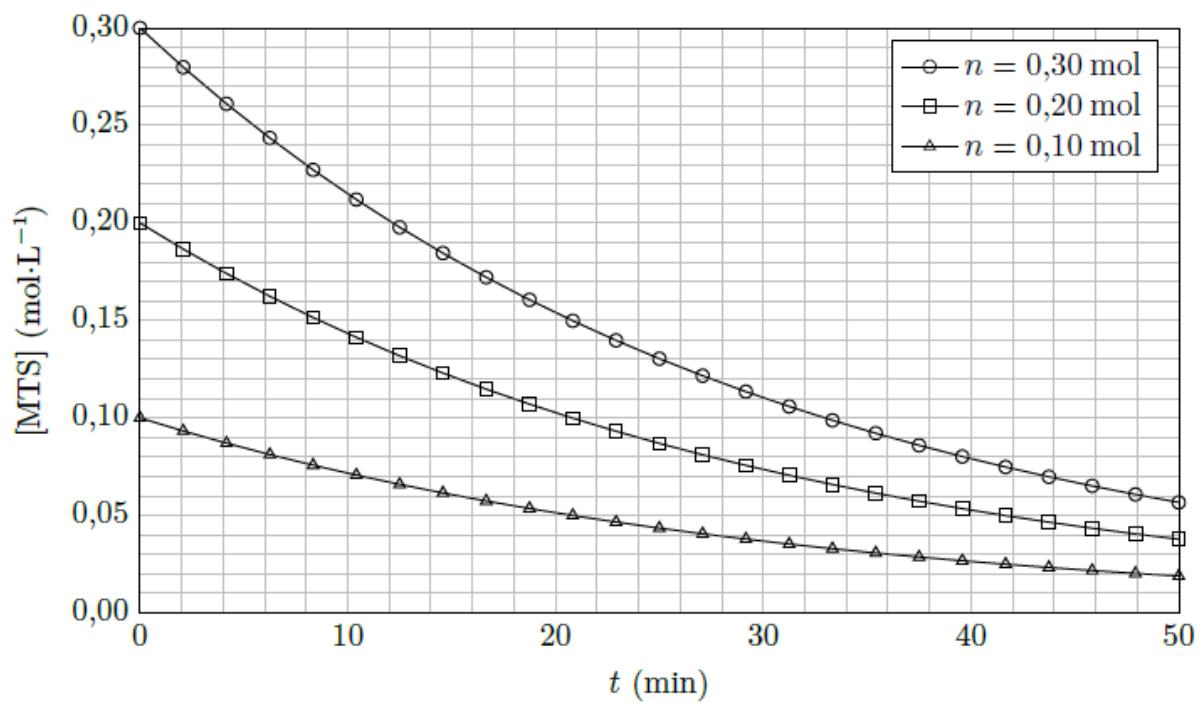


FIGURE 5 – Cinétique de décomposition du MTS, figure associé à la question Q14.

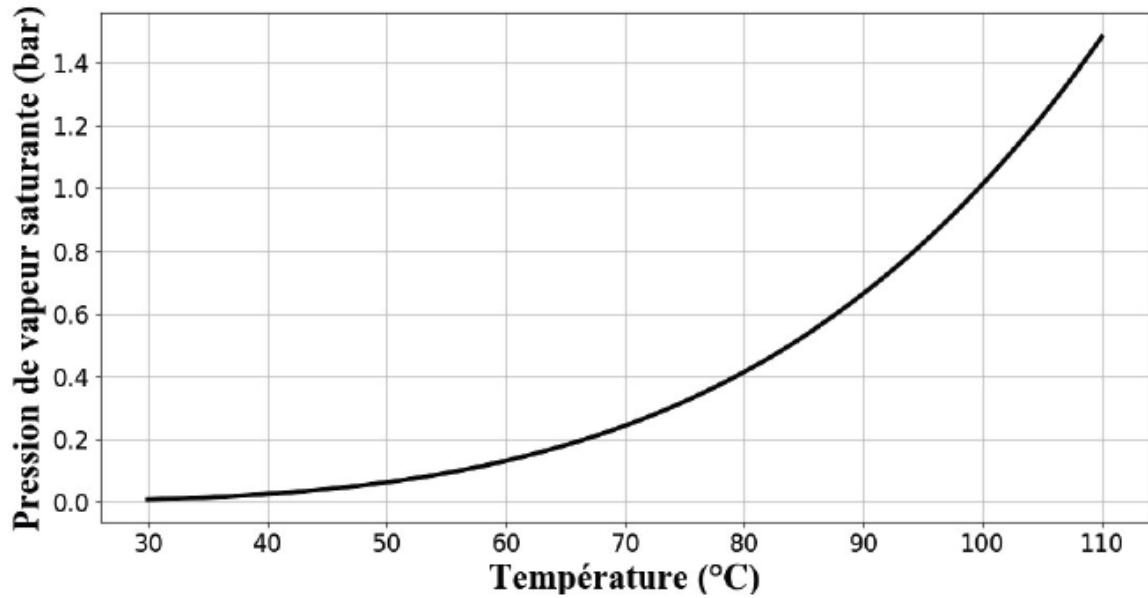


FIGURE 6 – Figure pour la question Q.27