

Rev chimie

Exercice n°1 :Risques nucléaires

L'accident de la centrale nucléaire japonaise de Fukushima, en mars 2011, a soulevé de nouvelles questions en matière de sécurité nucléaire. Dans une centrale, l'enclenche de confinement d'un réacteur est la dernière « barrière de sécurité » qui empêche la dissémination de produits radioactifs vers l'extérieur. À Fukushima, ces rejets n'ont pu être évités au lendemain de la fusion des coeurs de 3 réacteurs à eau bouillante et de l'endommagement des enceintes de confinement. Le comportement du ruthénium en cas d'accident grave de centrale REP a récemment été étudié par l'IRSN. Une entrée d'air dans la cuve du réacteur pourrait entraîner la formation d'oxydes de ruthénium RuO_2 et RuO_4 . Le tableau 1 fournit quelques données relatives à ces oxydes.

Le comportement du ruthénium en cas d'accident grave de centrale REP a récemment été étudié par l'IRSN.

Document 1

Principales caractéristiques des liaisons et propriétés qui en découlent

Type de liaison	Exemple et énergie de liaison (eV/at)	Nature de la liaison	T_f température de fusion	E module de Young	α coefficient de dilatation linéique	σ conductivité électrique	ductilité
Covalente	Diamant (7,0)	électrons partagés et localisés	élevée	élevé	faible	faible	faible
Ionique	NaCl (3,3)	échange d'électrons : attraction électrostatique	élevée	élevé	faible	faible	faible
Métallique	Na (1,1) Cu (3,5) Ti (4,8)	mise en commun d'électrons délocalisés	moyenne – élevée	moyen – élevé	moyen – faible	moyenne – élevée	élevée
De Van der Waals	H_2 (0,1) CH_2 (0,1) Cl_2 (0,3)	attraction dipolaire	faible	faible	élevé	faible	moyenne – faible

Composé	Aspect sous 1,013 bar et à 20 °C	Température de fusion sous 1,013 bar	Propriétés électriques	Solubilité dans l'eau
RuO_4	solide cristallin jaune	25 °C	Isolant	Faiblement soluble
RuO_2	solide cristallin noir	1300 °C	Conducteur	Insoluble

1) À quelle catégorie de solide cristallin (métallique, ionique, covalent, moléculaire) appartient RuO_4 ? Pourquoi est-il plus difficile de conclure dans le cas de RuO_2 ? Argumenter à l'aide des données du document 1.

La volatilité de RuO_4 et sa toxicité justifient les études relatives à la stabilité et à la réactivité de cet oxyde. RuO_4 est susceptible de se décomposer en $RuO_{2(s)}$, qui peut se déposer sur les parois de l'enclenche de confinement. L'équation de la réaction modélisant la transformation, de constante d'équilibre K° , est :



Cette réaction suit une cinétique d'ordre 1.

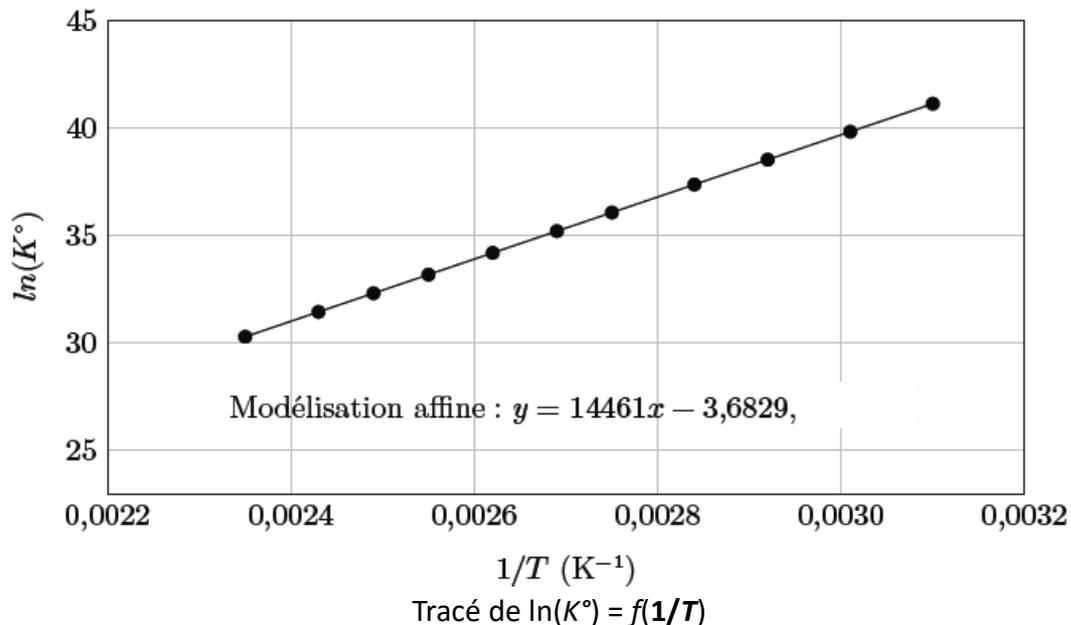
La dangerosité de $RuO_{4(g)}$ dépend notamment de sa stabilité et de sa vitesse de décomposition.

2) La figure ci-dessous donne le tracé de $\ln(K^\circ) = f(1/T)$ dans l'intervalle de température [50 °C, 150 °C]

a) À partir des informations de la figure 4, déterminer l'enthalpie standard de réaction

Rappel : Loi de Van't Hoff : $\frac{d\ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. On prendra $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$

b) Dans quel sens l'équilibre thermodynamique est-il déplacé lorsque la température augmente ?



3) Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction déterminés à plusieurs températures.

a) Définir le temps de demi-réaction d'une réaction chimique

b) Établir son expression dans le cas d'une réaction de cinétique d'ordre 1. c) Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction déterminés à plusieurs températures

Température (°C)	Temps de demi-réaction (h)
50	7220
100	12
150	$9,6 \times 10^{-2}$

Tableau 2 Temps de demi-réaction pour l'équation

A partir de ces données, prévoir l'effet d'une augmentation de température sur la cinétique de la réaction chimique.

d) Montrer que La loi d'Arrhenius permet de confirmer les résultats expérimentaux du tableau. confirme-t-elle votre réponse ?

La constante de vitesse k dépend de la température selon la loi d'Arrhenius : $k(T) = Ae^{-E_a/RT}$, où A est une constante homogène à k et E_a est l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), grandeur positive. Ces deux constantes sont indépendantes de la température.

4) Conclure sur l'influence d'une augmentation de température sur la stabilité thermodynamique de RuO_4 et de la cinétique de sa réaction de décomposition.

Exercice n°2 : Procédé de fabrication de couches minces

Le carbure de silicium, de formule 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.

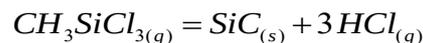
Les technologies actuelles permettent de réaliser des instruments constitués uniquement de SiC , que ce soient les miroirs, la structure ou les supports de détecteurs. En particulier la face optique des miroirs peut être revêtue de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir une surface polissable parfaite.

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.

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. L'équation-bilan globale de réaction s'écrit



On donne tableau 1 les enthalpies standard de formation à $T_0 = 298\text{K}$ de ces trois espèces; 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	$\text{CH}_3\text{SiCl}_{3(g)}$	$\text{SiC}_{(s)}$	$\text{HCl}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-529	-73,2	-92,3

Tableau 1

I.1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction.

I.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 .

I.3) La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction à T_0 vaut $K^0(T_0) = 2,9 \cdot 10^{-20}$. Déterminer la valeur de la température T_1 pour laquelle $K^0(T_1) = 10$. On rappelle la relation de VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

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 $p = P^0 = 1 \text{ bar}$.

I.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^0 .

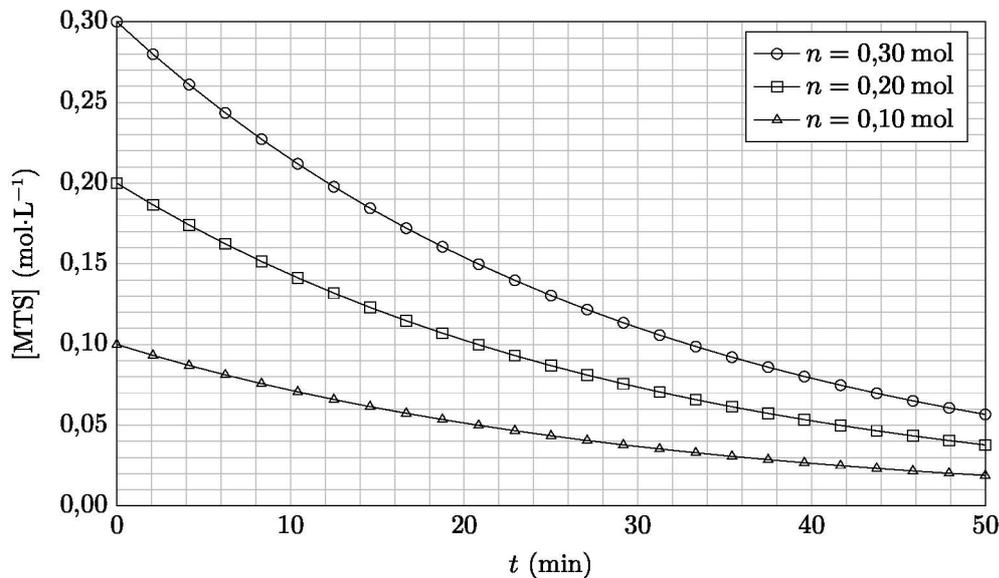
I.5) Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et α .

I.6) Calculer la valeur de α_{eq} à l'équilibre.

I.7) Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de α_{eq} ?

II Cinétique

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. Pour cette température, la réaction de formation de carbure de silicium peut être considérée comme totale. La figure 2 représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte, pour différentes quantités n introduites, au cours du temps.



III.1) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour chacune de ces trois expériences. Que peut-on en déduire concernant l'ordre par rapport au MTS ?

II.2) On notera k la constante de vitesse de la réaction. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS ?

II.3) 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 .

II.4) Une augmentation de la température de 100 K 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

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \text{ où } A \text{ (de même dimension que } k \text{) et } E_a \text{ (appelé énergie d'activation et}$$

exprimée en kJ.mol^{-1}) sont des constantes. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.