



J'adore la chimie!

Durée 4h

Le sujet est constitué de trois exercices indépendants. N'hésitez pas à tous les aborder tout en faisant apparaître clairement sur votre copie le passage d'un exercice à l'autre. Bon courage!

L'usage de calculatrices est autorisé.

Conseils pour aborder le devoir

- ★ Lire le sujet en entier avant d'écrire quoi que ce soit
- ★ Le sujet est long, comme le seront les sujets des concours : l'objectif n'est donc pas de le terminer mais de faire le maximum le plus proprement et le plus rigoureusement possible
- ★ Les parties peuvent être abordées dans n'importe quel ordre. En revanche, dans une partie donnée, les questions seront traitées dans l'ordre (mais vous pouvez passer des questions)
- ★ La rédaction (clarté, précision,...) et la présentation doivent être particulièrement soignées
- ★ N'oubliez pas d'encadrer les expressions littérales et de souligner les applications numériques
- ★ Si vous n'arrivez pas à démontrer un résultat dont vous avez besoin pour les questions suivantes, vous pouvez l'admettre, mais il faut bien le préciser sur votre copie
- ★ N'oubliez pas d'écrire un minimum français. Le correcteur a un seuil de tolérance qu'il s'agirait de ne pas dépasser...

Un matériau pour la fabrication de miroirs de télescope : le carbure de silicium

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.

Par exemple, le télescope spatial infrarouge Herschel, lancé en 2009 et développé par l'agence spatiale européenne (ESA), opérationnel entre 2009 et 2013, emportait un miroir primaire de 3,5 m de diamètre, le plus grand miroir de l'espace, constitué de 12 segments en carbure de silicium fritté, assemblés par brasage.

A) Structure de la matière

- 1/ Rappeler les règles permettant de déterminer la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome.
- 2/ Le numéro atomique du carbone est $Z_C = 6$. Donner sa configuration électronique à l'état fondamental.
- 3/ Le silicium Si est situé juste en-dessous du carbone dans le tableau périodique. Quel est son numéro atomique ?
- 4/ Que peut-on dire des propriétés chimiques respectives du carbone et du silicium ?

B) Approche thermodynamique de la formation du SiC par CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. 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. Généralement, plusieurs réactions se produisent conjointement, les produits des réactions indésirables étant évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyl-trichlorosilane 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. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes :

- une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux ;
- puis une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide.

L'équation-bilan globale de la réaction s'écrit :



On considère une enceinte vide, thermostatée à la température $T_1 = 870 \text{ K}$, 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 $p = P^\circ = 1 \text{ bar}$. On donne : $K^\circ(T_1) = 10$.

- 5/ 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° .
- 6/ Exprimer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes en fonction de p et α .
- 7/ En déduire une équation dont la résolution donne la valeur $\alpha_{\text{éq}}$ à l'équilibre. La résolution, non demandée, donne $\alpha_{\text{éq}} = 0,80$.
- 8/ En déduire la quantité de matière de carbure de silicium solide formé.

On souhaite augmenter la quantité de matière de produit formé. On procède pour cela à une extraction du chlorure d'hydrogène HCl formé une fois la réaction terminée. Il ne reste donc dans l'enceinte que le MTS restant de la réaction précédente ainsi que le carbure de silice formé.

- 9/ Le système évolue vers un nouvel équilibre, calculer la quantité de matière de carbure de silice formé lors de cette deuxième évolution.
- 10/ Peut-on, à terme, atteindre un taux de décomposition de 100% pour le MTS ? Justifier.

C) Approche cinétique

On considère maintenant une enceinte vide, de volume constant, thermostatée à la température $T_2 = 1200$ 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 1 représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte, pour différentes quantités n introduites, au cours du temps.

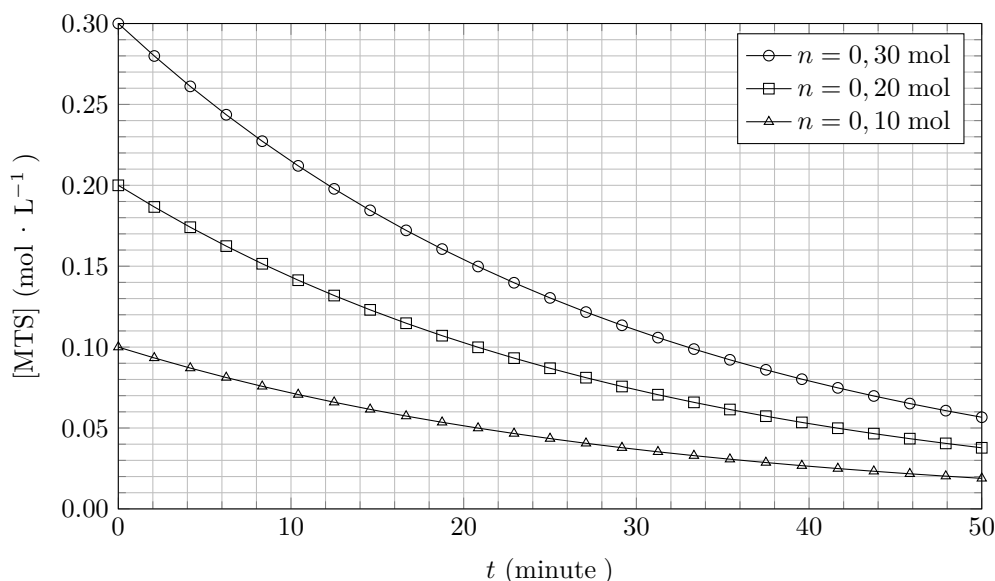


FIGURE 1 : Cinétique de décomposition du MTS

- 11/ 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 ?
- 12/ On notera k la constante de vitesse de la réaction. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS ?
- 13/ 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 .
- 14/ Exprimer le temps de trois-quarts de réaction $t_{3/4}$ en fonction de k .
- 15/ Que vaut le rapport $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$? Ceci est-il vérifié dans le cas présent ?

Une augmentation de la température de 100 K pour atteindre $T_3 = 1300$ K entraîne une diminution du temps de demi-réaction d'un facteur 20.

- 16/ En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

D) Mesure de la concentration en MTS

Formation d'une cyanhydrine

On étudie la cinétique de formation de la cyanhydrine (molécule neutre) à partir de résultats expérimentaux quantitatifs. La réaction étudiée est celle de l'addition de l'acide cyanhydrique sur l'éthanal (CH_3CHO). On note C la cyanhydrine formée et Et l'éthanal. HCN correspond à la formule de l'acide cyanhydrique.



La réaction se fait intégralement en solution aqueuse. Elle est supposée totale.

On se place à la température $T = 298$ K dans un milieu à $\text{pH} = 4,2$ fixé.

La cyanhydrine C est la seule espèce colorée.

On étudie la cinétique de cette réaction en effectuant deux expériences dont les conditions initiales sont différentes et connues :

- expérience 1 : $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- expérience 2 : $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On admet que la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme $v = k[\text{HCN}]^p[\text{Et}]^q$: p et q sont les ordres partiels respectivement par rapport à HCN et Et.

A) Questions préliminaires

- 17/ Parmi les grandeurs physiques suivantes A (absorbance), P (pression totale) et σ (conductivité), quelle est celle qui semble le plus appropriée pour réaliser le suivi expérimental de la réaction ? Justifier.
- 18/ Montrer alors comment relier cette grandeur expérimentale choisie à la concentration en éthanal $[\text{Et}](t)$.

B) Expériences de cinétique

On s'intéresse tout d'abord à l'expérience 1 :

- 19/ Montrer que l'étude de l'expérience 1 permet de déterminer l'ordre global de la réaction.
- 20/ Utiliser le document fourni en annexe pour trouver la valeur de cet ordre global : les démonstrations détaillées des expressions littérales utilisées sont attendues.
- 21/ Déterminer la valeur de k ainsi que son unité : vous pourrez annoter le graphique adéquat sur l'annexe à rendre avec votre copie.

Quelques informations supplémentaires peuvent être extraites de l'expérience 2 :

- 22/ Montrer que l'étude de l'expérience 2 permet de déterminer l'ordre partiel q par rapport à Et.
- 23/ Utiliser le document fourni en annexe pour trouver la valeur de q . Justifier brièvement mais soigneusement la démarche.
- 24/ En déduire la valeur de p .
- 25/ Déterminer à nouveau la valeur de k : à comparer au résultat du 21/.

On rappelle que la valeur de k trouvée précédemment correspond à un pH de 4,2. On s'intéresse maintenant à l'influence du pH sur la vitesse de la réaction. Pour cela, on détermine la constante de vitesse k à différentes valeurs de pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

pH	4,2	4,6	4,8	5,0
k (*)	Votre valeur	$1,349 \cdot 10^{-2}$	$2,138 \cdot 10^{-2}$	$3,388 \cdot 10^{-2}$

(*) les valeurs de k sont obtenues en prenant le temps en seconde et les concentrations en mol/L.

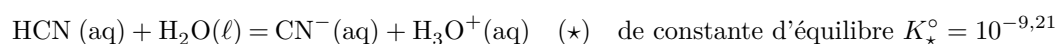
On rappelle la relation suivante : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. On propose le modèle suivant : $k = k_0[\text{H}_3\text{O}^+]^g$ où k_0 est une constante et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la concentration aux ions oxonium caractérisant l'acidité de la réaction.

Vous pouvez répondre aux questions suivantes même si vous n'avez pas obtenu de valeur pour k à $\text{pH} = 4,2$.

- 26/ Montrer que le modèle proposé est en accord avec le tableau de mesure : vous détaillerez correctement votre raisonnement.
- 27/ Déterminer la valeur de g .
- 28/ Déterminer la valeur de k_0 ainsi que son unité. Proposer un paramètre pouvant modifier cette valeur.

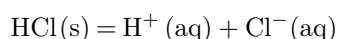
C) Dissociation de l'acide cyanhydrique en solution aqueuse

Dans l'eau, l'acide cyanhydrique peut être dissocié en ions oxonium et ions cyanure selon la réaction modélisée par l'équation suivante :



On souhaite vérifier si l'acide cyanhydrique n'est pas trop dissocié à $\text{pH} = 4,2$ pour pouvoir réaliser la formation de cyanhydrine.

On dissout dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau une quantité $n_1 = 0,10 \text{ mol}$ d'acide cyanhydrique et une quantité $n_2 = 1,0 \cdot 10^{-5,2} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique se décomposant suivant la réaction totale suivante :



- 29/ Quelle quantité de matière d'ions H^+ est présente en solution ? Justifier.

- 30/ Calculer la concentration en acide cyanhydrique et en ions H^+ dans la solution juste avant que la réaction (*) se produise. Que vaut le pH de la solution avant que cette réaction ne se produise ?
- 31/ Calculer le quotient de réaction à l'instant initial. Dans quel sens la réaction va-t-elle se produire ?
- 32/ Calculer la valeur de l'avancement de la réaction à l'état final. En déduire la proportion d'acide cyanhydrique dissocié en solution.
- 33/ La dissociation de l'acide cyanhydrique dans l'eau risque-t-elle d'influencer la formation de cyanhydrine ?

Accords de guitare

Hier soir, je voulais jouer de la guitare tranquillo et j'ai donc utilisé un accordeur. La figure 2 montre un exemple de signal électrique à la sortie du microphone enregistrant le son issu de la corde de Mi de ma guitare.

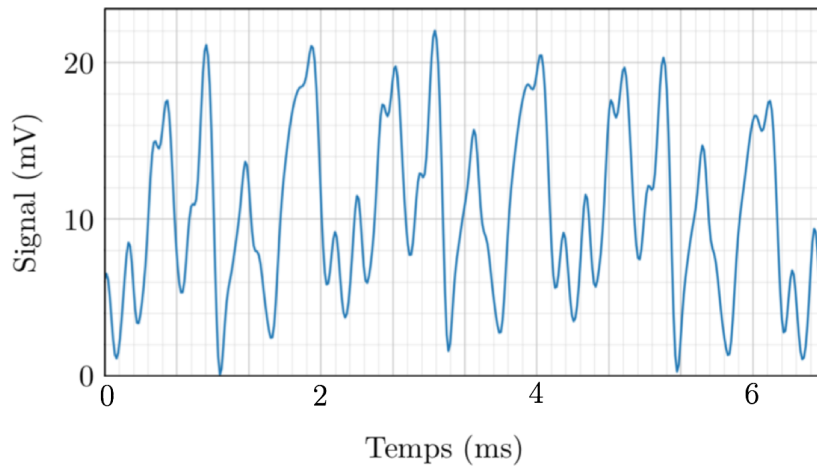


FIGURE 2 : Enregistrement de la voix du chanteur

- 34/ Donner une valeur approchée de la valeur moyenne de ce signal.
- 35/ Donner une estimation de la valeur de la fréquence de ce signal (on peut supposer qu'en première approximation le signal est périodique).
- 36/ L'analyse spectrale de ce signal fera-t-elle apparaître des harmoniques ? Justifier.

Avant toute chose, le signal est envoyé dans un filtre dont on donne le diagramme de Bode :

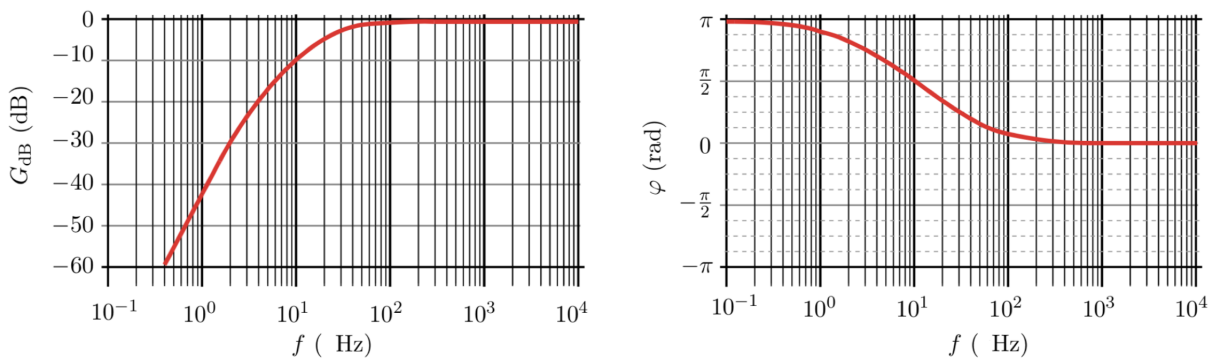


FIGURE 3 : Diagramme de Bode du filtre

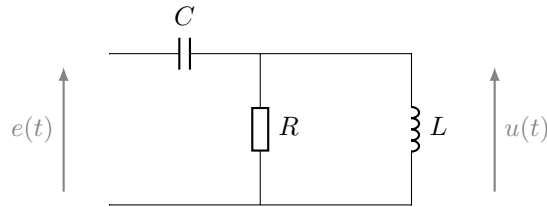
- 37/ Indiquer de quel type de filtre il s'agit.
- 38/ Identifier l'ordre du filtre et sa fréquence caractéristique f_0 .

39/ On envoie en entrée le signal suivant :

$$e(t) = E_0 + E_0 \cos(\omega t) + E_0 \cos\left(10\omega t + \frac{\pi}{2}\right) + E_0 \cos\left(100\omega t - \frac{\pi}{3}\right),$$

avec $f = \omega/2\pi = 2$ Hz et $E_0 = 1$ V. Déterminer l'expression du signal $u(t)$ de sortie du filtre.

40/ Justifier qualitativement que ce premier montage peut avoir le diagramme de Bode donné plus haut.

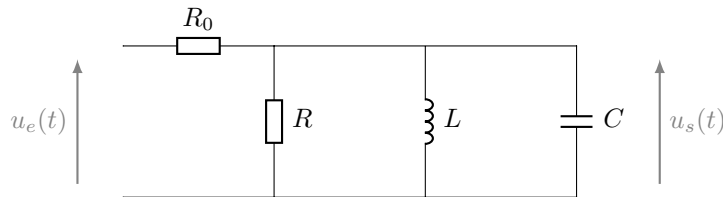


41/ La fonction de transfert de ce filtre est de la forme : $\underline{H}(x) = \frac{Kx^2}{1 - x^2 + \frac{jx}{Q}}$ avec $x = \frac{\omega}{\omega_0}$.

- Établir les expressions de K , Q et ω_0
- Calculer les équations des asymptotes de la courbe de phase et la pente de l'asymptote du gain en décibels en basses fréquences.
- Retrouver la valeur du facteur de qualité à partir du diagramme de Bode.

Une fois ce premier traitement effectué, le signal passe dans un filtre très sélectif : si le signal d'entrée est à la fréquence du résonance du verre ± 10 Hz, une lampe s'allume (signe que la note tenue est la bonne), sinon elle s'éteint.

On propose pour ce filtre le circuit suivant :



42/ Préciser la nature de ce filtre, sans calculs.

43/ Montrer que la fonction de transfert de ce filtre se met sous la forme : $\underline{H}(\omega) = \frac{H_0}{1 + jQ\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}$. ω_0 est choisie de façon à être égale à la pulsation propre du verre.

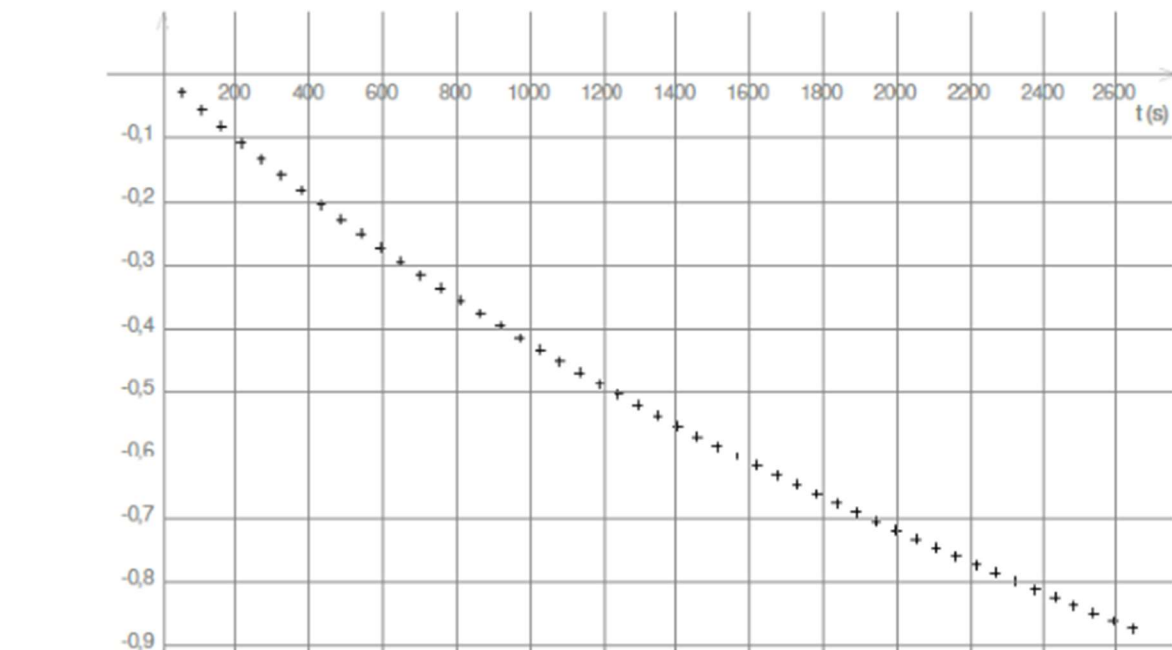
44/ Donner les équations des deux asymptotes (hautes fréquences et basses fréquences) du gain en décibels et de la phase de ce filtre. Préciser les valeurs de G_{dB} et φ pour $\omega = \omega_0$.

45/ La lampe s'éteint si la tension à ses bornes est inférieure à $\frac{\sqrt{2}}{2}$ V. Sachant que le signal d'entrée du filtre a une amplitude de 1V, quel doit être le facteur de qualité de ce filtre ?

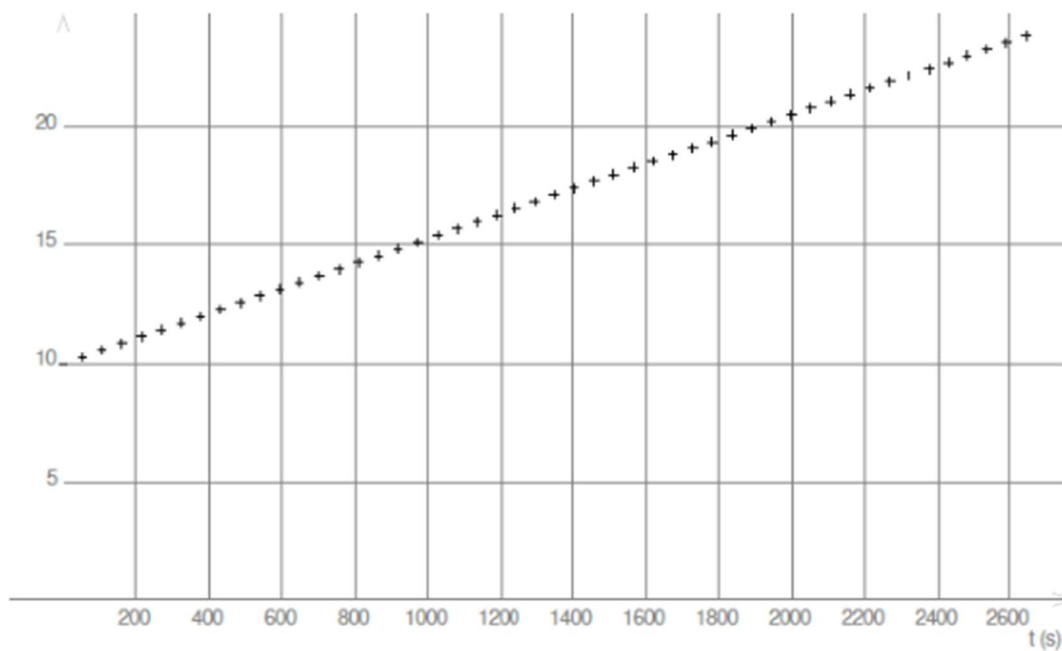
46/ Supposons R et R_0 connus. Quelle est l'expression de L et de C pour que ce filtre joue son rôle ?

Document 1 : Document relatif à l'expérience 1 : $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Courbe expérimentale de $\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$ en fonction du temps t :

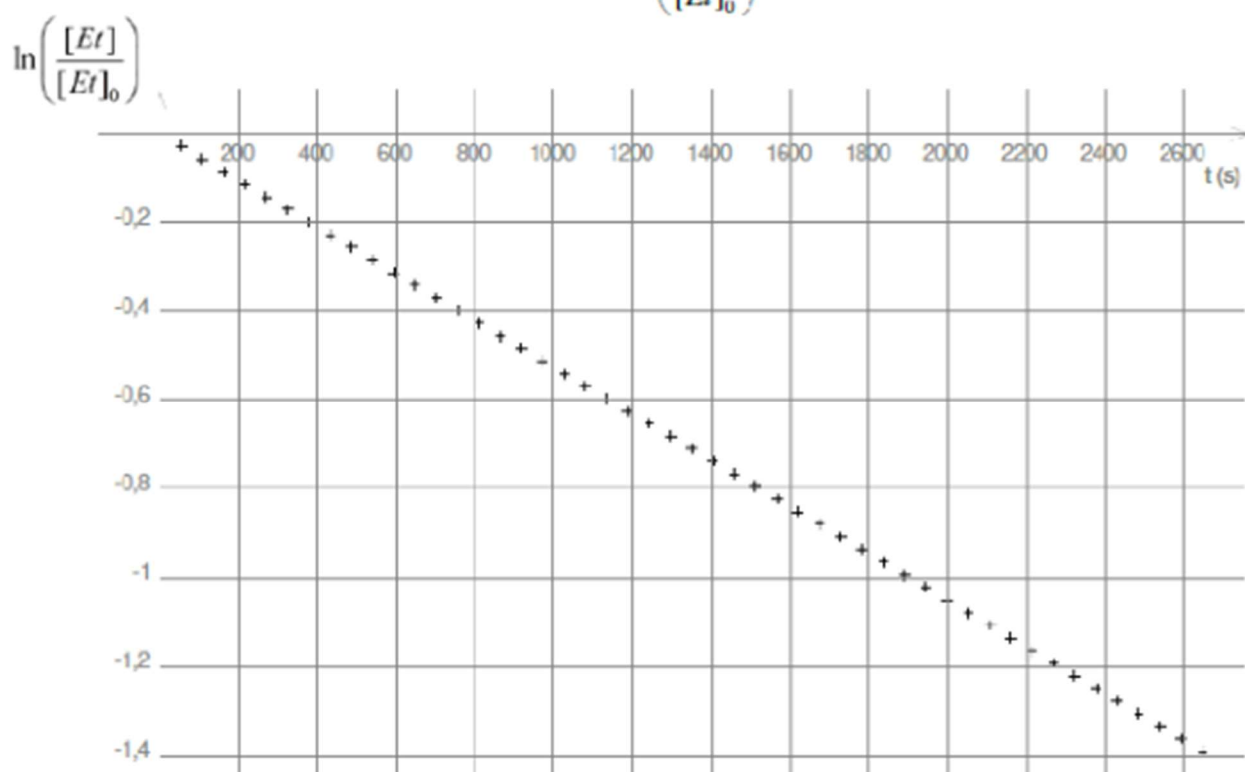


$\frac{1}{[\text{Et}]}$ en L.mol^{-1} Courbe expérimentale de $\frac{1}{[\text{Et}]}$ en fonction du temps t :



Document 2 : Document relatif à l'expérience 2 : $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

Courbe expérimentale de $\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$ en fonction du temps t



Courbe expérimentale de $\frac{1}{[\text{Et}]}$ en fonction du temps t :

$\frac{1}{[\text{Et}]}$ en L.mol^{-1}

