

PC* 2022/ 2023

Cinétique chimique - Correction

Bellevue

Exercice 1 : Les constantes de vitesse dans le sens direct et dans le sens inverse sont égales, donc on tend vers un état où les espèces (l) -RI et (d)-RI sont en même quantité. Autrement dit on tend vers un mélange racémique et donc

α sera nul

III3c- L'angle α est une grandeur additive donc

$$\alpha = [\alpha_{(d)}] l [(d)\text{-RI}] + [\alpha_{(l)}] l [(l)\text{-RI}]$$

$$\alpha = [\alpha_{(d)}] l [(d)\text{-RI}] - [\alpha_{(d)}] l [(l)\text{-RI}]$$

Soit **$\alpha = [\alpha] l (x-y)$**

La dérivée par rapport au temps de α suppose donc la dérivée par rapport au temps de x et y , qui sont des concentrations.

On est ramené à une équation différentielle de cinétique formellequi est obtenue en identifiant les expressions de définition et selon les hypothèses de la vitesse

Ainsi : $\frac{d[(l)\text{-RI}]}{dt} = v_{\text{direct}} - v_{\text{inverse}} = k'[(d)\text{-RI}][I^-] - k'[(l)\text{-RI}][I^-]$

En adoptant les notations de l'énoncé : $\frac{dy}{dt} = k'(x-y)[I^-]$

De même on obtiendrait $\frac{dx}{dt} = -k'(x-y)[I^-]$

D'où $\frac{d\alpha}{dt} = [a]l \left(\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} \right) = [a]l(-k'(x-y) - k'(x-y))[I^-]$

$\frac{d\alpha}{dt} = -2k'[a]l(x-y)[I^-] \quad ; \quad \frac{d\alpha}{dt} = -2k'[I^-]\alpha$

Compte tenu du schéma réactionnel fourni, la concentration en ions iodure reste constante : $[I^-] = [I^-]_0 = c$.

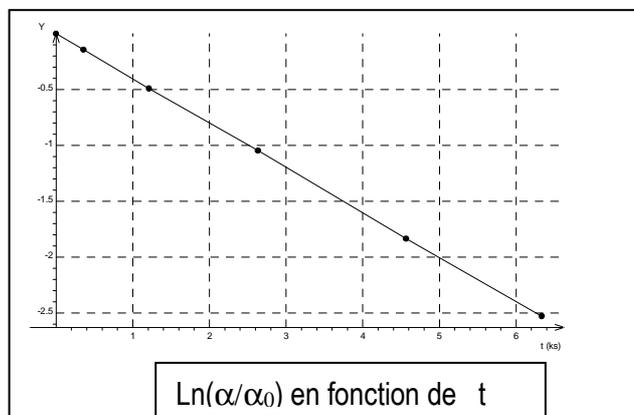
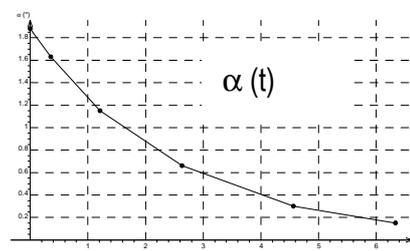
L'équation différentielle écrite ci-dessus pour α est alors une simple équation du 1^{er} ordre.

La solution s'exprime alors selon : **$\alpha = \alpha_0 \exp(-2k'[I^-]t)$** ou $\ln \alpha = \ln \alpha_0 - 2k'[I^-]t$

Pour déterminer k' , on trace les variations de $\ln \alpha$ (ou de $\ln(\alpha/\alpha_0)$) en fonction du temps. d'après le modèle on doit trouver une droite et son coefficient directeur est égal à $-2k'[I^-]$

Graph

t	α	$\ln(\alpha/\alpha_0)$
s	°	
0.000	1.880	0.000
357.0	1.630	-0.1427
1211	1.150	-0.4915
2634	0.6600	-1.047
4565	0.3000	-1.835
6334	0.1500	-2.528



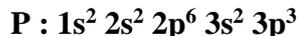
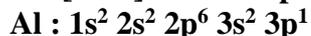
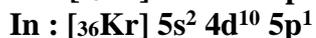
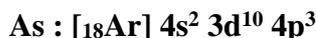
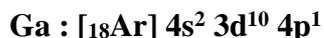
Modélisation : Ecart expérience-modèle 0.43 % sur $Y(t)$

Coefficient directeur : -0.0004

d'où **$k' = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$**

Exercice 2 :**IIA. Structures électroniques**

II1. En respectant le principe de Pauli et la règle de Klechkowski, on obtient



Les éléments d'une colonne présentent la même structure pour la couche de valence : les deux groupes sont indiqués ci-dessus.

Al, Ga et In appartiennent à la 13^{ème} colonne As et P appartiennent à la 15^{ème} colonne.

II2. La terminaison « ure » suppose une charge négative : on s'interroge sur l'anion le plus stable pour l'arsenic.

A titre de rappels, la configuration électronique des gaz nobles avec des sous couches totalement remplies est une condition de stabilité. Alors pour l'arsenic, l'anion le plus stable est As^{3-} .

Et le gallium en perdant 3 électrons, atteint également une structure électronique pour laquelle toutes les sous couches sont remplies : l'ion Ga^{3+} est stable.

En conclusion l'arséniure de gallium résulte de l'association de As^{3-} et de Ga^{3+} .

II3. On associe un élément de la 13^{ème} colonne à un élément de la 15^{ème} colonne :

GaAs, InAs, AlAs GaP, InP, AlP

II B. Aspect thermodynamique

II4. D'après la règle de Hess $\Delta_r H^\circ(298) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ(298)$

$$\Delta_r H^\circ = -345 \text{ kJmol}^{-1}$$

Par définition $\Delta_r S^\circ(298) = \sum \bar{\nu}_i S_{im}^\circ(298)$

$$\Delta_r S^\circ = 201 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

II5. La relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ et $\Delta_r H^\circ < 0$:

K° est une fonction décroissante de T :

D'un point de vue thermodynamique la relation est d'autant plus favorisée que la température est basse.

Influence de la pression :

$$\sum \bar{\nu}_{i\text{gaz}} = 3 - 1 - 1 = +2 > 0 : \text{la réaction est favorisée par une diminution de pression}$$

II6. La constante d'équilibre est définie par la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

A.N. $\Delta_r G^\circ(750 \text{ K}) = -495,8 \text{ kJmol}^{-1}$ et $K^\circ = 3,4 \cdot 10^{34}$

$K^\circ \gg 10^4$: La réaction est quantitative

II C. Aspect cinétique

8- L'indication de l'énoncé, *processus élémentaire*, permet d'écrire la loi de vitesse : $v = k_d [\text{AsH}_3]$

On obtient alors l'équation différentielle vérifiée par C_A : $dC_A / dt = -k_d C_A$.

Par intégration : $C_A = C_0 \exp(-k_d t)$

II8. D'après la loi d'Arrhénius $k(T_2) = A \exp(-E_a / RT_2)$ et $k(T_1) = A \exp(-E_a / RT_1)$.

Par conséquent

$$\boxed{k(T_2) = k(T_1) \exp[E_a (1/T_1 - 1/T_2) / R]}$$

A.N. : $k(750) = k(580) \exp[184.10^3 * (1/580 - 1/750) / 8,314]$

$$\boxed{k(750) = 57,0 \text{ s}^{-1}}$$

La condition « 99 % ont disparu » se traduit par $C_A = 0,01 C_0$, d'où

$$0,01 = \exp(-k_d t) : \boxed{t = \text{Ln}(100) / k_d}$$

A.N. : $\boxed{t = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ s ou } 80 \text{ ms}}$

II9- la réaction M0 étant beaucoup plus rapide que les réactions M1 et M2, les réactifs impliqués dans cette réaction (à savoir $\text{AsH}_{3(g)}$) disparaissent plus vite que les réactifs impliqués dans les deux autres réactions. Ainsi, on peut considérer qu'après une durée relativement brève, le réactif AsH_3 sera complètement consommé tandis que les réactifs des réactions M1 et M2 (à savoir $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Ga}(\text{CH}_3)$ et As) seront faiblement consommés. Les résultats ci-dessus confirment ces indications.

Par ailleurs si le réactif AsH_3 est complètement consommé, on a formé autant de As , c'est à dire $\boxed{[\text{As}] \approx C_0}$

Si on considère la réaction M2, supposée élémentaire, la loi de vitesse s'exprime selon

$$v_2 = k_2 [\text{Ga}(\text{CH}_3)] [\text{As}]$$

Or, au maximum $[\text{Ga}(\text{CH}_3)]$ peut être égale à C_1 (cf stoechiométrie de la réaction M1) et par hypothèse $C_1 \ll C_0$. Il s'en suit que l'on peut appliquer la dégénérescence d'ordre à As, soit $v_2 \approx k_2 [\text{Ga}(\text{CH}_3)] C_0$

On pose $\boxed{k'_2 = k_2 C_0}$; on retrouve alors l'expression d'une loi de vitesse du premier ordre par rapport à

$$\text{Ga}(\text{CH}_3) \quad \boxed{v_2 = k'_2 [\text{Ga}(\text{CH}_3)]}$$

II10. La détermination de l'évolution temporelle des concentrations suppose la méthode générale : Etablissement des équations différentielles puis résolution ...

Equations différentielles :

A partir des équations –bilan des réactions M1 et M2, on obtient :

$$\frac{d[\text{Ga}(\text{CH}_3)]}{dt} = k_1 [\text{Ga}(\text{CH}_3)_3] - k'_2 [\text{Ga}(\text{CH}_3)] \quad \text{soit} \quad \frac{dC_M}{dt} = k_1 C_T - k'_2 C_M \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]}{dt} = -k_1 [\text{Ga}(\text{CH}_3)_3] \quad \text{soit} \quad \frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T \quad (2)$$

Utiliser les notations imposées par l'énoncé

Résolution :

■ La relation (2) constitue une équation différentielle du premier ordre sans second membre ; on obtient

$$[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3] = [\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]_0 \exp(-k_1 t) \quad \text{soit} \quad \boxed{C_T = C_1 \exp(-k_1 t)}$$

■ On reporte cette expression dans la relation (1) ; on obtient une équation différentielle du premier ordre à second membre :

$$\frac{dC_M}{dt} + k'_2 C_M = k_1 C_T = k_1 C_1 \exp(-k_1 t)$$

La solution générale se met sous la forme : $C_M = [\text{Ga}(\text{CH}_3)] = [\text{Ga}(\text{CH}_3)]_{\text{homogène}} + [\text{Ga}(\text{CH}_3)]_{\text{particulière}}$

$$\text{avec } [\text{Ga}(\text{CH}_3)]_{\text{homogène}} = \lambda \exp(-k'_2 t) \quad \text{et} \quad [\text{Ga}(\text{CH}_3)]_{\text{particulière}} = \frac{k_1 C_1}{k'_2 - k_1} \exp(-k_1 t)$$

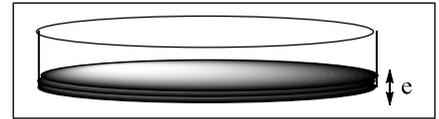
$$\text{Soit } [\text{Ga}(\text{CH}_3)] = \lambda \exp(-k'_2 t) + \frac{k_1 C_1}{k'_2 - k_1} \exp(-k_1 t)$$

Or $[\text{Ga}(\text{CH}_3)]_0 = 0$; donc $\lambda = -\frac{k_1 C_1}{k'_2 - k_1}$

Finalement $C_M = \frac{k_1 C_1}{k'_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_2 t)]$

III11. L'épaisseur e peut être reliée au volume de GaAs qui se dépose par la relation $V_{\text{GaAs}} = S e$
Par ailleurs ce volume peut également s'exprimer selon

$$V_{\text{GaAs}} = \frac{m_{\text{GaAs}}}{\rho_{\text{GaAs}}} = \frac{n_{\text{GaAs}} M_{\text{GaAs}}}{\rho_{\text{GaAs}}} = \frac{C_{\text{GaAs}} V M_{\text{GaAs}}}{\rho_{\text{GaAs}}}$$



On en déduit $e = \frac{C_{\text{GaAs}} V M_{\text{GaAs}}}{\rho_{\text{GaAs}} S}$ soit finalement $e = \frac{C_{\text{GaAs}} M}{\rho \alpha}$ et $\frac{de}{dt} = \frac{M}{\rho \alpha} \frac{dC_{\text{GaAs}}}{dt} = \frac{M}{\rho \alpha} v_2$

En conclusion :

$$\frac{de}{dt} = \frac{M}{\rho \alpha} k'_2 C_M$$

III12- Le taux de croissance correspond à la vitesse avec laquelle l'épaisseur de la couche augmente. Aussi mathématiquement le taux de croissance s'identifie à de/dt .

La condition « taux de croissance maximal » se traduit par $\frac{d}{dt} \left(\frac{de}{dt} \right) = 0$, ce qui équivaut à $\frac{dC_M}{dt} = 0$.

Or $\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_T - k'_2 C_M$

En utilisant les expressions de C_M et de C_T déterminées ci-dessus ; on obtient :

$$k_1 C_1 \exp(-k_1 t_{\max}) = \frac{k'_2 k_1 C_1}{k'_2 - k_1} [\exp(-k_1 t_{\max}) - \exp(-k'_2 t_{\max})]$$

$$t_{\max} = \frac{\text{Ln} k_1 - \text{Ln} k'_2}{k_1 - k'_2}$$

▪ En reportant l'expression de t_{\max} dans l'expression de de/dt , on obtient :

$$\left(\frac{de}{dt} \right)_{\max} = \frac{M}{\rho \alpha} k'_2 C_M(t_{\max}) = \frac{M}{\rho \alpha} k_1 C_T(t_{\max})$$

$$\left(\frac{de}{dt} \right)_{\max} = \frac{M}{\rho \alpha} k_1 C_1 \exp(-k_1 t_{\max})$$

A.N : attention aux unités

$$t_{\max} = 93,0 \text{ s}$$

$$\left(\frac{de}{dt} \right)_{\max} = \frac{145}{5,31 \cdot 10^6 \cdot 10^4} \times 5 \cdot 10^{-2} \times 0,01 \times 1000 \times \exp(-5 \cdot 10^{-2} \times 93) = 1,30 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1} = 0,013 \text{ nms}^{-1} = 13,0 \text{ pms}^{-1}$$

$$\left(\frac{de}{dt} \right)_{\max} = 13,0 \text{ pms}^{-1}$$

Si la croissance est faible, on peut espérer que le dépôt soit régulier et que la surface soit plane, ce qui constitue un avantage pour les applications optiques