Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2002, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : pile à combustible
- Partie B.I : réduction du dioxyde de silicium
- Partie B.II : trichlorosilane et distillation
- Partie B.III : réduction du trichlorosilane par le dihydrogène

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie recomposée du sujet officiel, sans retouche de son contenu ; la mise en page diffère de l'original.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2002/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Concours communs polytechniques 2002
EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE MP
CHIMIE

Durée : 2 heures

Les calculatrices sont autorisées.

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Une feuille de papier millimétré doit être distribuée avec le sujet.

Les parties AI, AII, BI, BII et BIII sont indépendantes.

PARTIE A - Pile à combustible

I - Stockage du dihydrogène

Le dihydrogène peut être stocké sous différentes formes

- à l'état gazeux sous pression,
- à l'état liquide à basse température,
- à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique.

On se propose ici, d'étudier une technique de stockage : l'adsorption du dihydrogène par le composé inter-métallique FeTi

$$\mathbf{FeTi\ (solide) + m\ H\ (gaz) \Leftrightarrow FeTiH_m\ (solide)}\quad \Delta_r H^\circ = \mathbf{-\ 33{,}4\ kJmol^{-1}}$$

L'alliage FeTi a une structure cubique simple : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube.

1. Représenter cette maille élémentaire ; citer un composé ionique ayant une structure de ce type.

Dans les composés inter-métalliques FeTi, seuls les sites formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

2. Représenter à partir d'une maille cubique simple d'atomes de titane, les positions des atomes de fer et les sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.

3. En déduire la formule stoechiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'hydrogène.

4. En réalité, l'adsorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure $FeTiH_{1,9}$. En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la capacité volumique d'adsorption de dihydrogène par le composé inter-métallique FeTi (on exprimera cette capacité en kg d'hydrogène par m^3 d'hydrure).

Données :

Masses atomiques ($g.mol^{-1}$ H =1 Fe = 55,8 Ti =47,9

Paramètre de la maille cubique FeTi a =298pm

Nombre d'Avogadro: $N_A = 6{,}02\ 10^{23}\ mol^{-1}$

II - Réaction mise en oeuvre dans la pile à combustible

Dans certaines piles à combustible, on utilise le dihydrogène comme combustible et le dioxygène comme comburant. La réaction globale de la pile a pour équation-bilan

$H\ 2(g) + ½\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (\ell)$

1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K° correspondant à cette réaction.

2. Cette réaction est, en fait, l'association de deux demi-réactions d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox (H^+/H_2) et (O_2/H_2O)

2. Ecrire les équations des deux demi-réactions électroniques d'oxydoréduction.

3. Les deux demi-réactions ont lieu sur deux électrodes. Indiquer la réaction cathodique et la réaction anodique.

4. Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction pour les deux couples (à 25°C).

5. Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standards des couples (H^+/H_2) et (O_2 /H_2O) Calculer sa valeur et commenter.

Données :

$E^\circ\ (H^+ / H_2) = 0$ V $E^\circ\ (O_2 / H_2O) = 1{,}23$ V à 25°C, (R.T/F)lIn 10 =- 0,059 V.

PARTIE B - Production de silicium ultra-pur

Le silicium peut être produit par réduction du dioxyde de silicium. Toutefois la pureté obtenue n'est pas suffisante pour des applications microélectroniques. Pour atteindre cette pureté, des opérations supplémentaires sont nécessaires. Parmi les nombreux procédés industriels existants, une possibilité de production du silicium ultra-pur passe par un intermédiaire : le trichlorosilane.

Les étapes successives sont :

I. Réduction du dioxyde de silicium.

II. Production de trichlorosilane ($SiHCl_3$) et purification par distillation.

III. Réduction du $SiHCl_3$ en présence d'hydrogène. On se propose d'étudier successivement ces trois étapes.

1 - Réduction du dioxyde de silicium

La réduction du dioxyde de silicium SiO_2 peut être effectuée par le carbure de calcium CaC_2. On se propose d'étudier cette réaction dans le domaine de température 298-2000 K où les seuls composés présentant un changement de phase sont le silicium Si et le dioxyde de silicium SiO_2.

Dans cette partie, on supposera en première approximation que l'enthalpie standard $\Delta_r H°$ et l'entropie standard $\Delta_r S°$ des réactions considérées ne dépendent pas de la température en dehors de tout changement de phase (approximation d'Ellingham).

1. Expliquer les valeurs nulles de $\Delta_f H°$ observées dans le tableau de données.

Oxydation du carbure de calcium.

2. La réaction d'oxydation du carbure de calcium conduit à la formation d'oxyde de carbone (CO) et d'oxyde de calcium (CaO). Ecrire l'équation-bilan de cette réaction pour une mole de dioxygène.

3. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^0$,(T) pour le domaine de température 298-2000K.

Oxydation du silicium.

4. Calculer l'entropie standard de fusion du silicium à 1683 K et du dioxyde de silicium à 1883 K.

5. En tenant compte des différents états physiques du silicium et du dioxyde de silicium dans l'intervalle de température 298-2000 K, établir les expressions de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^0$,(T) de la réaction

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$$

Réduction dit dioxyde de silicium par le carbure de calcium.

6. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction pour une mole de dioxyde de silicium.

7. Tracer sur un graphe, l'évolution de $\Delta_r G_2^0$,(T) et $\Delta_r G_1^0$,(T) dans le domaine de température de 298 à 2000 K. L'échelle suivante sera adoptée : 1 cm pour 100 K et 2 cm pour 100 kJ/mol.

8. A partir du tracé précédent, en déduire, par simple lecture, le domaine de température où la réduction du dioxyde de silicium par le carbure de calcium conduit à la production de silicium à la pression de 1 bar.

9. Calculer une valeur plus précise de la température précédemment lue sur le diagramme.

10. Dans un réacteur de 8 litres, préalablement vidé, on introduit 24 g de SiO_2 solide et 30 g de CaC_2 solide. La température est maintenue à 1730 K. Indiquer l'état physique des produits de la réaction. Calculer les masses des différents constituants du mélange à l'équilibre, ainsi que la pression de la phase gazeuse.

11. Doit-on prendre des précautions particulières d'une part, pour refroidir le silicium liquide jusqu'à la température ambiante et d'autre part, pour son stockage ?

Données :

Composé	Enthalpie standard de formation à 298 K, $\Delta_f H°$ ($kj.mol^{-1}$)	Entropie standard absolue à 298 K, $S°(J.K^{-1}.mol^{-1})$
Si (solide)	0,0	18,8
SiO_2 (Solide)	-877,4	41,8
O_2 (gaz)	0,0	205,0
CO (gaz)	-110,5	197,6
CaC_2 (solide)	-59,8	70,0
CaO (solide)	-635,1	39,7

Masse atomiques **$g.mol^{-1}$** Si = 28,1 O = 16,0 C =12,0 Ca=40,1

Constante des gaz parfaits R = 8,3 14 J. K ^{1}.mol^{-1}
Changement d'état :
fusion du silicium : T_{fusion} =1683 k $\Delta_{fusion}H°$ = 46,0 kj.mol^{-1}
fusion du dioxyde de silicium : T_{fusion} = 1683 K ; $\Delta_{fusion}H°$ = 8,5 kJ.mol^{-1}

II - Production de trichlorosilane ($SiHCl_3$) et purification par distillation

Le silicium technique, chauffé à 300'C, est mis en contact avec du chlorure d'hydrogène gazeux (HCl). Des chlorosilanes sont alors produits notamment le trichlorosilane ($SiHCl_3$), présent majoritairement et le dichlorosilane (SiH_2Cl_2)

$Si\ (s) + 3HCl\ (g) \rightarrow SiHCl_3(g) + H_2(g)$

$Si(s) + 2HCl \rightarrow SiH_2Cl_2\ (g)$

Après refroidissement à 15 °C, on obtient un mélange liquide de SiH_2Cl_2 , $SiHCl_3$ de composition molaire 80% en $SiHCl_3$. Une distillation fractionnée permet alors de purifier le trichlorosilane. Le diagramme binaire $SIHCl_3$ - SiH_2Cl_2est donné à la figure 1.

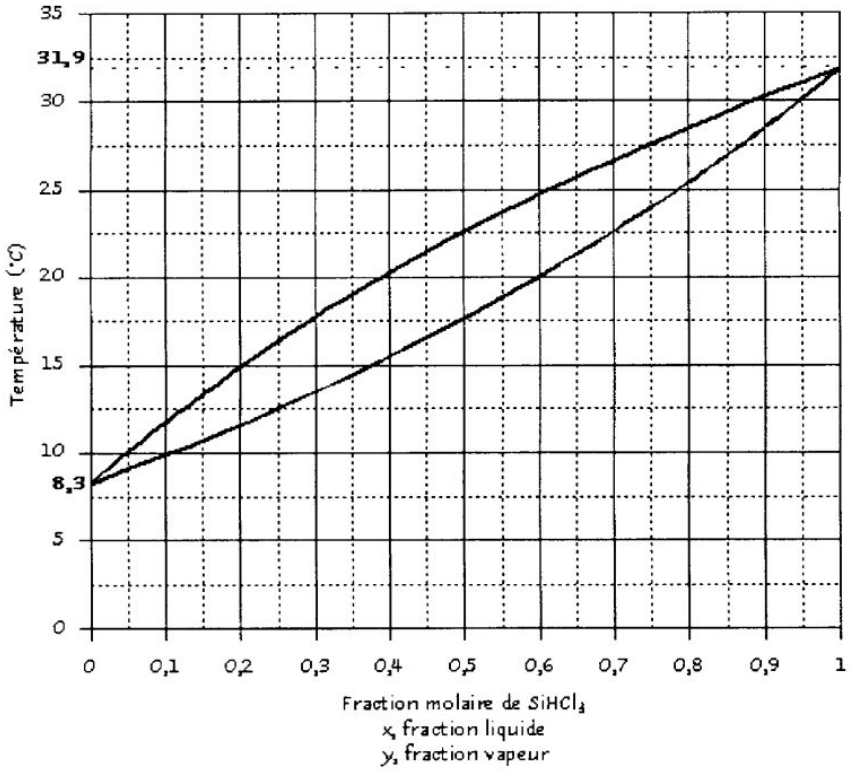


Figure 1 : Equilibre liquide vapeur du mélange , $SiHCl_3$ - SiH_2Cl_2 (P = 1,013 bar)

1. Pour un mélange SiH_2Cl_2 , $SiHCl_3$ de composition molaire 80% en $SiHCl_3$, indiquer les différents états physiques lorsque la température évolue de 15 à 30°C.

2. L'objectif est de produire du $SiHCl_3$ pur. L'obtient-on au résidu ou au distillat ? A quelle température doit-on maintenir le bouilleur ?
3. La tête de colonne ainsi que le condenseur sont maintenus à 15°C. Quelle est la composition du distillat ?
4. Calculer graphiquement le nombre de plateaux de la colonne entre l'alimentation et la tête de colonne puis entre l'alimentation et le pied de colonne.

III. Réduction de trichlorosilane ($SiIHCl_3$) en présence d'hydrogène

A 1000°C, le trichlorosilane ultra-pur est réduit par l'hydrogène, suivant la réaction

$$SiHCl_3\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow Si\ (s) + 3\ HCl\ (g)$$

Le silicium ultra-pur, produit par cette réaction, est déposé sur un barreau de silicium.

1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction à 298 K.
2. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction à 1000°C.
3. En déduire les valeurs de l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre de la réaction à 1000°C.
4. Etablir l'expression du rapport des activités η , en fonction des pressions partielles des différents gaz présents. En calculant la valeur de η pour les conditions initiales, la réaction souhaitée a-t-elle lieu ?
5. Etablir l'expression de la constante d'équilibre en fonction du coefficient de dissociation (α de $SiHCl_3$, de β (rapport du nombre de mole initial de H_2 sur le nombre de mole initial de $SiHCl_3$, $\beta \geq 1$) et de la pression totale P_T.
6. Pour une pression totale de 1 bar et pour $\beta = 1$, calculer la valeur du coefficient de dissociation et les pressions partielles à l'équilibre.
7. Qualitativement, que se passe-t-il à température et pression constantes lorsque l'hydrogène est introduit en excès dans le réacteur ? Calculer la valeur du coefficient de dissociation à l'équilibre pour $\beta = 10$.
8. Qualitativement, que se passe-t-il lorsque la réaction est effectuée sous pression réduite ? Calculer la valeur du coefficient de dissociation à l'équilibre pour $\beta = 1$ et $P_T = 0,1$ bar.
9. Quelle utilisation peut-on faire du chlorure d'hydrogène (HCl) produit ?

Données :

Composé	Enthalpie standard de formation (kJ/mol)) à 298 K	Entropie standard de formation ($J\ mol^{-1}.\ K^{-1}$) à 298 K	Capacité calorifique molaire standard à pression constante $Cp\ (J.mol^{-1}.K^{-1}) = a + bT + cT^{-2}$ (où T exprimée en K)		
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
$SiH_2Cl_2(g)$	-313,5	286,2	85,0	10,8	-24,5
$HCl(g)$	-92,0	186,6	26,2	5,2	1,3
$H_2(g)$	0	130,5	27,3	3,3	0,50
$SIHCl_3(g)$	-488,6	312,9	95,3	6,0	-19,9
Si(s)	0	18,8	24,0	2,6	- 4,2

$R = 8,314\ J.\ mol^{-1}.\ K^{-1}$.

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp