

**CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES
EPREUVE SPECIFIQUE – FILIERE MP
CHIMIE**

Durée : 2 heures

PARTIE A – Pile à combustible

I – Stockage du dihydrogène

1. Il suffit de représenter un cube avec un atome Ti à chaque sommet et un atome Fe au centre du cube. C'est une structure du type « chlorure de césium » CsCl.
2. Les sites octaédriques sont aux centres des 6 faces.
3. Il y a 3 sites « o » par maille, 1 atome Ti et un atome Fe par maille d'où FeTiH₃.
4. Pour une maille, la capacité réelle d'adsorption de dihydrogène est

$$C = 1,9.M(H)/(N_a.a^3) = 119,3 \text{ kg.m}^3.$$

II – Réaction mise en œuvre dans une pile à combustible

1. Pour $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(liq)$, $K^\circ = (P^\circ)^{3/2}/(P(H_2)_{eq}.P(O_2)_{eq}^{1/2})$.
2. $2 H^+ + 2 e^- = H_2(g)$ et $O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$.
3. L'oxydation a lieu à l'anode soit $H_2(g) \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$. À la cathode $O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$.
4. $E_c = E^\circ(O_2/H_2O) + (RT/4F)\ln(h^4.P(O_2)/P^\circ) = 1,23 + 0,059 \text{ pH} + 0,059/4.\log(P(O_2)/P^\circ)$.
 $E_a = E^\circ(H^+/H_2) + (RT/2F)\ln(h^2.P^\circ/P(H_2)) = 0,059 \text{ pH} - 0,059/2.\log(P(H_2)/P^\circ)$.
5. A l'équilibre, $E_a = E_c$ d'où $1,23 = 0,059/2.\log(K^\circ)$, d'où $K^\circ = 5,01.10^{41}$, constante très supérieure à 1 traduisant une réaction quasi-totale (quantitative).

PARTIE B – Production de silicium ultra-pur

I – Réduction du dioxyde de silicium

1. $\Delta_f H^\circ$ est nul pour les corps purs simples dans leur état standard de référence.
2. $2/3 CaC_2 + O_2 = 2/3 CaO + 4/3 CO$.
3. La loi de Hess donne $\Delta_r H^\circ = -530,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 38,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, d'où
$$\Delta_r G^\circ_1(T) = -530,9.10^3 - 38,3.T$$
4. $\Delta_{fusion} S^\circ = \Delta_{fusion} H^\circ/T$ d'où $\Delta_{fusion} S^\circ(Si) = 27,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_{fusion} S^\circ(SiO_2) = 4,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
5. Pour $T \leq 1683 \text{ K}$,
$$\Delta_r G^\circ_2(T) = -877,4.10^3 + 182,0.T$$

Pour $1683 \text{ K} \leq T \leq 1883 \text{ K}$,
$$\Delta_r G^\circ_2(T) = -923,4.10^3 + 209,3.T$$

Pour $1883 \text{ K} \leq T$,
$$\Delta_r G^\circ_2(T) = -914,9.10^3 + 204,8.T$$
6. $SiO_2 + 2/3 CaC_2 = Si + 2/3 CaO + 4/3 CO$
7. Le tracé ne pose aucun problème avec les échelles imposées à condition de ne pas placer les valeurs nulles.
8. On constate que les courbes $\Delta_r G^\circ_2(T)$ et $\Delta_r G^\circ_1(T)$ se croisent pour $T \approx 1570 \text{ K}$. SiO_2 et CaC_2 sont incompatibles pour $T > 1570 \text{ K}$: SiO_2 est alors réduit par CaC_2 .
9. Par le calcul, $\Delta_r G^\circ_2(T) = \Delta_r G^\circ_1(T)$ pour $T = 1573 \text{ K}$.
10. Pour 1730 K , $\Delta_r G^\circ(1730) = \Delta_r G^\circ_1(1730) - \Delta_r G^\circ_2(1730) = -RT\ln K^\circ$ donne $K^\circ = 12,1$.

$$\text{SiO}_2(\text{s}) + \frac{2}{3} \text{CaC}_2(\text{s}) = \text{Si}(\text{l}) + \frac{2}{3} \text{CaO}(\text{s}) + \frac{4}{3} \text{CO}(\text{g})$$
 État initial 0,3993 mol 0,4680 mol 0 0 0
 Comme $K^\circ = (\text{P}(\text{CO})_{\text{eq}}/\text{P}^\circ)^{4/3}$, on trouve $\text{P}(\text{CO})_{\text{eq}} = 6,48 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. $n(\text{CO})_{\text{eq}} = \text{P}(\text{CO})_{\text{eq}} \cdot \text{V}/\text{RT} = 0,3606 \text{ mol}$
 d'où le bilan final, aucun réactif ne disparaissant intégralement ce qui permet d'utiliser la constante d'équilibre :

$$\text{SiO}_2(\text{s}) + \frac{2}{3} \text{CaC}_2(\text{s}) = \text{Si}(\text{l}) + \frac{2}{3} \text{CaO}(\text{s}) + \frac{4}{3} \text{CO}(\text{g})$$
 État d'équilibre 0,12885 mol 0,2877 mol 0,27045 mol 0,1803 mol 0,3606 mol
 7,74 g 18,44 g 7,60 g 10,11 g 10,10 g

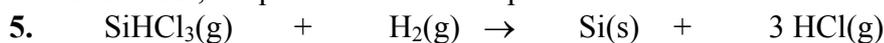
11. On voit que Si(s) est placé très bas dans le diagramme d'Ellingham : il réagira très facilement avec de nombreux oxydes et sera détruit au profit de SiO₂, d'autant plus facilement que la température sera basse.

II – Production de trichlorosilane (SiHCl₃) et purification du silicium

- De 15 à 25,5 °C : liquide ; de 25,5 °C à 28,5 °C : mélange liquide-gaz ; de 28,5 °C à 30 °C : vapeur.
- On obtient le composé le plus volatile SiH₂Cl₂ en haut de la colonne à distiller (distillat) à 8,3 °C tandis que l'on récupère SiHCl₃ pur comme résidu à 31,9 °C.
- A 15 °C, la phase vapeur que l'on récupère est constituée à 20 % de SiHCl₃.
- Entre l'alimentation qui contient 80 % de SiHCl₃ et le sommet de la colonne à 15 °C, il faut ajouter au moins 2 plateaux intermédiaires (à 21 °C et 16,5 °C). Entre l'alimentation et la base, il faut, pour obtenir SiHCl₃ pur, il faut au moins 3 plateaux supplémentaires (un nombre infini en réalité pour obtenir SiHCl₃ pur).

III – Réduction de trichlorosilane (SiHCl₃) en présence d'hydrogène

- La loi de Hess donne $\Delta_r H^\circ(298) = 212,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(298) = 135,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Les lois de Kirchhoff donnent $d(\Delta_r H^\circ)/dT = \Delta_r C_p^\circ$ et $d(\Delta_r S^\circ)/dT = \Delta_r C_p^\circ/T$. On obtient $\Delta_r C_p^\circ = -20,0 + 8,9 \cdot 10^{-3} T + 19,1 \cdot 10^{-5} T^2$ et en intégrant $\Delta_r H^\circ(1273) = 199,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(1273) = 125,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $\Delta_r G^\circ(1273) = \Delta_r H^\circ(1273) - 1273 \cdot \Delta_r S^\circ(1273) = 40,79 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ(1273)$, ce qui donne $K^\circ = 21,19 \cdot 10^{-3}$, valeur faible rendant la réaction limitée.
- Par définition, $\Pi = \text{P}(\text{HCl})^3 / (\text{P}(\text{H}_2) \cdot \text{P}(\text{SiHCl}_3) \cdot \text{P}^\circ)$. Au départ, $\text{P}(\text{HCl}) = 0$ donc Π est nul au départ. On a donc $\Pi < K^\circ$, ce qui rend la réaction possible.



E.I. 1 β 0 0 $n_{\text{gaz}} = 1 + \beta$

E.E. 1 - α β - α α 3 α $n_{\text{gaz}} = 1 + \beta + \alpha$.

Pour chaque constituant gazeux, $P_i = (n_i/n_{\text{gaz}}) \cdot P_T$, ce qui conduit à
$$K^\circ = \frac{(3\alpha)^3}{(1-\alpha)(\beta-\alpha)(1+\alpha+\beta)} \frac{P_T}{P^\circ}$$

- Comme $K^\circ \ll 1$, on aura $\alpha \approx 0$, d'où $K^\circ = \frac{(3)^3 \alpha^3}{(1-\alpha)(1-\alpha)(1+1+\alpha)} \frac{P^\circ}{P^\circ} \approx \frac{(3)^3 \alpha^3}{(2+\alpha) P^\circ}$, ce qui donne $\alpha \approx$

0,116, soit $\alpha = 0,12$ (La résolution exacte donne $\alpha = 0,114$).

On obtient $\text{P}(\text{HCl}) \approx 0,164 \text{ bar}$ et $\text{P}(\text{SiHCl}_3) = \text{P}(\text{H}_2) \approx 0,418 \text{ bar}$.

- Ajouter du dihydrogène conduit, si la loi de LE CHATELIER est satisfaite, à un déplacement dans le sens de la disparition du dihydrogène, déplaçant l'équilibre vers la droite et augmentant donc la valeur de α. Mais cette situation correspond au seul cas où le qualitatif ne peut être certain. D'un façon exacte, si on

ajoute, à T et P fixés, du H₂, il faut que
$$-\frac{v_{\text{H}_2}}{n_{\text{Total gaz}}} \ln(H_2) \cdot d\xi > 0$$
. Ici, $v(\text{H}_2) = -1$ et

$\sum_{\text{gaz}} \nu_{\text{gaz}} = +1$, ce qui fait que l'addition de H₂ provoque une évolution dans le sens direct entraînant une

augmentation de α . Pour $\beta = 10$, le coefficient de dissociation augmentera.

On obtient, par une résolution graphique ou avec Maple (par exemple) $\alpha = 0,377$, valeur qui a bien augmenté.

8. Si P diminue, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses, provoquant un déplacement de l'équilibre dans le sens positif, ce qui aura pour effet d'augmenter α .

Si $P_T = 0,1$ bar, pour $\beta = 1$, on obtient, par une résolution graphique ou avec Maple (par exemple) $\alpha = 0,220$, ce qui correspond bien à une valeur de α qui a augmenté par rapport à la première situation.

9. HCl produit peut servir à fabriquer de l'acide chlorhydrique ??? mais ne correspond en aucun cas au mode de production industriel.