

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PSI

PHYSIQUE 2
Durée : 4 heures

Les calculatrices sont autorisées.

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.

L'épreuve comporte un problème de chimie et un problème de physique. Les candidats traiteront les deux problèmes dans l'ordre de leur choix et les rédigeront de façon séparée.

Le sujet comporte 16

pages Durées approximatives : Chimie : 2 heures

Physique : 2 heures

PROBLEME DE CHIMIE

Toutes les données nécessaires à la résolution de ce problème apparaissent au § III en fin d'énoncé. **LA PRODUCTION MASSIVE DE DIHYDROGÈNE**

Le dihydrogène est considéré comme le carburant du futur, utilisable aussi bien dans les moteurs thermiques que dans les piles à combustible. Sa production devra rapidement s'intensifier et les experts mettent l'accent sur des procédés thermochimiques ou électrochimiques qui se résument à un bilan simple : la décomposition de l'eau. Un des procédés thermochimiques, le «cycle iode-soufre» est discuté, de façon simplifiée, dans ce problème.

I. La décomposition thermochimique de l'eau

I.1. On se propose, dans un premier temps, d'étudier la décomposition de la vapeur d'eau par la chaleur, au voisinage de 1 800 K, pour obtenir le dihydrogène et le dioxygène. Cette réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Préciser, à l'aide de la loi de Vant'Hoff, pourquoi elle est favorisée par une élévation de température.

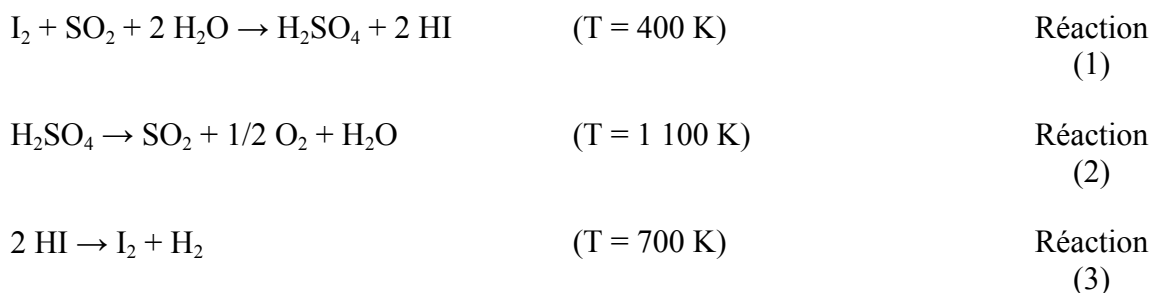
I.2. Calculer la constante d'équilibre correspondante à 1 800 K.

I.3. On porte à 1 800 K un réacteur ne contenant que de la vapeur d'eau pure sous la pression de 100 bars. Quelle pression partielle de dihydrogène obtient-on à l'équilibre ? Quel est le rendement ? Conclure sur l'intérêt économique de ce procédé.

II. Le cycle iode-soufre

II.1. Bilan

Afin d'obtenir un rendement satisfaisant sans se placer à des températures rédhibitoires pour les installations industrielles, on envisage d'utiliser le cycle thermochimique ci-dessous qui se décline selon les trois réactions suivantes :



Quel est le bilan de l'ensemble de ces opérations ?

II.2. L'iode

II.2.1. Observer la structure électronique de l'élément iode ; en déduire son numéro atomique.

II.2.2. Quelle est la formule de Lewis de la molécule diatomique I_2 ?

II.2.3. Le diiode solide cristallise dans le système cristallin orthorhombique ; dans ce système, la maille élémentaire est un cuboïde dont les trois dimensions sont différentes (parallélépipède rectangle). La figure 1 (page 5) présente la projection des atomes d'iode sur une des faces rectangulaires de ce cuboïde, avec leurs coordonnées associées. Combien cette maille contient-elle d'atomes d'iode ?

II.2.4. Calculer la distance I-I pour les atomes CA, CD, CE, CF. En déduire le nombre de plus proches voisins d'un atome d'iode, confirmer la structure moléculaire du diiode solide et préciser la nature des liaisons C-A, C-D, C-E, C-F.

II.2.5. Le diiode solide se transforme en diiode gazeux par élévation de la température. Comment appelle-t-on cette transformation ? Calculer la pression de I_2 (g) au-dessus de I_2 (s) à la température ordinaire (298 K).

II.3. Le dioxyde de soufre

II.3.1. Ecrire la formule de Lewis de la molécule SO_2 . En déduire sa structure géométrique.

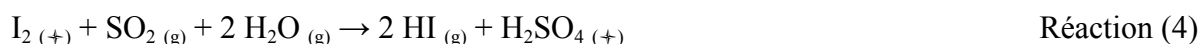
II.3.2. Le dioxyde de soufre, gazeux à température et pression ordinaires, est très fortement soluble dans l'eau à laquelle il confère un caractère acide marqué. Quel nom la nomenclature systématique donne-t-elle à l'anion hydrogénosulfite, HSO_3^- , base conjuguée de cet acide ?

II.3.3. Déterminer le pH à 298 K d'une solution dans laquelle on a dissous 1 mol.L^{-1} de dioxyde de soufre.

II.3.4. Le diagramme potentiel-pH du système soufre-eau est représenté sur la figure 2 (page 6). Quel type de réaction subit le soufre solide au-dessus de $\text{pH} = 7,5$? Ecrire le bilan de cette réaction. Pourquoi ce diagramme ne fait-il pas apparaître les espèces SO_2 et HSO_3^- ?

II.4. La réaction de Bunsen

Le diiode et le dioxyde de soufre réagissent ensemble en présence d'eau selon la réaction (1), dite « Réaction de Bunsen », qu'on étudie de façon simplifiée en considérant les constituants dans l'état physique qu'ils ont à 400 K :



II.4.1. Préciser quel(s) est (sont) 1' (les) élément(s) réduit(s), oxydé(s), ou qui ne change(nt) pas de nombre d'oxydation pendant l'évolution selon la réaction (4).

II.4.2. Montrer, en calculant sa constante d'équilibre à 400 K, que cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorable dans les conditions retenues ici. Proposer une méthode permettant d'augmenter son rendement.

II.5. La décomposition de l'acide sulfurique (Réaction (5))

Cette réaction permet de recycler le dioxyde de soufre et de récupérer le dioxygène ; elle s'écrit :



II.5.1. Ecrire la formule de Lewis de la molécule H_2SO_4 et en déduire sa géométrie.

On considère parfois, de façon simplifiée, que l'acide sulfurique se déshydrate rapidement puis que son anhydride SO_3 se réduit en SO_2 selon :



La constante d'équilibre à 1 100 K de cette réaction est égale à 0,5. Un réacteur fermé contient initialement, à cette température, du trioxyde de soufre pur sous la pression de 1 bar. La température dans le réacteur est maintenue à 1 100 K.

II.5.2. Calculer les pressions partielles des trois constituants à l'équilibre thermodynamique.

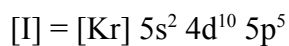
II.5.3. Quelle est alors la pression dans le réacteur en supposant que tous les gaz sont parfaits ?

III. Données numériques et figures

Numéros atomiques :

H : 1 ; O : 8 ; S : 16

Structure électronique :



Constante des gaz parfaits :

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

Température de fusion de I_2 :

$$T_f = 386,8 \text{ K}$$

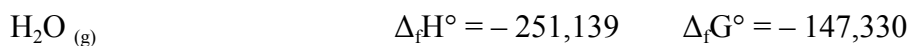
Enthalpie standard de réaction à 298 K (kJ.mol^{-1})



Entropies standards à 298 K (J.mol^{-1})



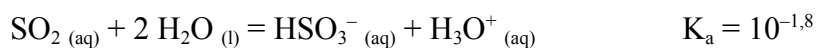
Enthalpie et enthalpie libre standards de formation à 1 800 K (kJ.mol^{-1}) :



Enthalpies libres standards de formation à 400 K (kJ.mol^{-1}) :



Constante d'acidité :



Paramètres de maille du diiode solide orthorhombique :

Selon (Ox) $a = 727,00 \text{ pm}$

Selon (Oy) $b = 979,34 \text{ pm}$

Selon (Oz) $c = 479,00 \text{ pm}$



Atom e	x(a)	y(b)	z(c)
A	1/2	0,8844	0,3507
B	0	0,8844	0,8507
C	0	0,6156	0,3507
D	1/2	0,6156	0,8507
E	1/2	0,3844	0,1493
F	0	0,3844	0,6493
G	0	0,1156	0,1493
H	1/2	0,1156	0,6493

Figure 1.

Projection sur la face yOz des atomes contenus dans la maille orthorhombique du diiode et coordonnées de chaque atome, exprimées en fraction du paramètre de maille correspondant.

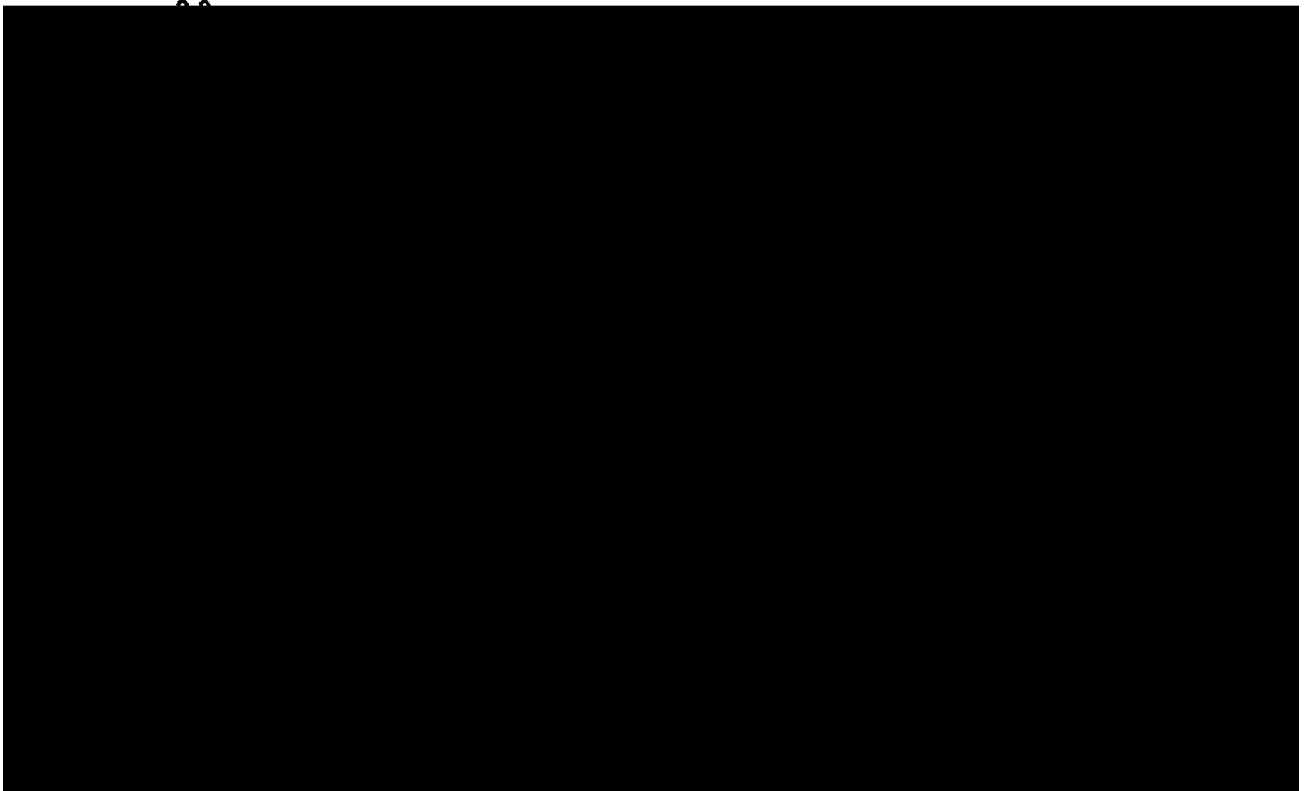


Figure 2.

Diagramme potentiel-pH du système soufre-eau à 25°C tracé pour une concentration des espèces dissoutes de 0,1 mol.L⁻¹.

Fin du problème de chimie