

Épreuve de physique-chimie

Durée 2h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**L'usage de calculatrices est interdit.
Les quatre exercices sont indépendants**

AVERTISSEMENT

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à **encadrer les résultats de leurs calculs**.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.
- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom.
- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.
- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance

EXERCICE 1 - QUESTIONS PRÉLIMINAIRES CONCERNANT LES HALOGÈNES

1. Les halogènes sont situés dans l'avant dernière colonne du tableau périodique. Combien d'électrons possèdent-ils sur leur couche de valence ? Quels ions ont-ils tendance à former ?
2. Que signifie « l'électronégativité » d'un élément ? Sachant que, de haut en bas, on trouve le fluor, puis le chlore, puis le brome, puis l'iode, classer ces éléments par électronégativité croissante. Lequel d'entre eux est le plus oxydant ?
3. Proposer un schéma de Lewis pour les trois molécules suivantes : le dichlore Cl_2 , l'acide hypochloreux ClOH , puis l'ion triiodure I_3^- .
4. L'astate $^{211}_{85}\text{At}$ est aussi un halogène, présent en quantité infinitésimale dans la croûte terrestre. Indiquer la composition du noyau d'astate.

EXERCICE 2 - CRISTALLOGRAPHIE DES HALOGÈNES

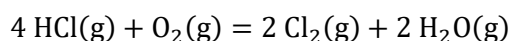
5. Donner l'ordre de grandeur de la distance interatomique dans un cristal, ainsi que celui de la taille d'un atome.
Le chlorure de césium est un solide ionique de formule ClCs dans lequel les atomes de chlore forment un réseau cubique, et dans lequel les atomes de césium se situent au centre des mailles formées par le chlore.
6. Représenter la maille en indiquant la nature des atomes.
7. Sachant que dans un cristal ionique, la tangence se fait entre ions de charge opposée, déterminer une relation entre le paramètre de maille a , le rayon ionique du chlore R_{Cl} et le rayon ionique du césium R_{Cs} .

Le chlorure de sodium est un solide ionique de formule NaCl dans lequel les atomes de chlore forment un réseau cubique face centrée, et dans lequel les atomes de sodium se situent dans tous les sites octaédriques de la maille formée par le chlore.

8. Représenter la maille en indiquant la nature des atomes.
9. Déterminer une relation entre le paramètre de maille a , le rayon ionique du chlore R_{Cl} et celui du sodium, R_{Na} .

EXERCICE 3 - ÉTUDE DU PROCÉDÉ DEACON

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation :

Enthalpies standard de formation (vers 900 K)	HCl(g)	$\text{H}_2\text{O(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-92	-242

Influence de la température sur l'équilibre

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène HCl(s) ($n_{\text{HCl}}^i = 4,0 \text{ mol}$) et de dioxygène ($n_{\text{O}_2}^i = 1,0 \text{ mol}$).

10. Indiquer les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ pour le dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ et pour le dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$. Justifier la réponse.
11. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Donner, en justifiant, le signe et l'ordre de grandeur de l'entropie standard de réaction. Indiquer – en justifiant brièvement – l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre K° .
12. Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K.

Choix de la température d'équilibre

Dans le système précédent, la pression $P = 1,0 \text{ bar}$ est maintenue constante. L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à connaître la température finale T_f au-dessus de laquelle le taux d'avancement final τ est inférieur à 0,5.

13. Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où $\tau = 0,5$.
14. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^0(T_f)$ à la température T_f . Le résultat devra être présenté sous forme d'une fraction numérique irréductible.
- On obtient $K^0(T_f) \approx 5,6 \cdot 10^{-1}$. On sait qu'à la température $T' = 450$ K, la constante d'équilibre $K^0(T')$ est égale à $3,2 \cdot 10^6$. On note R la constante des gaz parfaits ($R = 8,3$ J. mol⁻¹. K⁻¹).
15. Rappeler la relation de Van't Hoff. Après intégration, exprimer T_f en fonction de $K^0(T_f)$, $K^0(T')$, $\Delta_f H^0$, R et T' .
- On obtient $T_f = 9,0 \cdot 10^2$ K.

Choix de la température initiale

On cherche à déterminer quelle doit être la température initiale T_i pour que le système précédent siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur calorifugé atteigne la température T_f une fois l'équilibre thermodynamique établi.

16. Montrer que la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique s'annule.

On donne les capacités calorifiques molaires standard isobares (on néglige encore l'influence de la température).

	HCl(g)	O ₂ (g)	Cl ₂ (g)	H ₂ O(g)
$C_{p,m}^0$ (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	30	30	30	38

17. En détaillant la réponse, exprimer T_i en fonction de T_f , $\Delta_f H^0$, de capacités thermiques, et de quantités de matière. Déterminer la valeur numérique de T_i (aide au calcul : $58/143 \approx 0,4$)

Optimisation du procédé chimique

La température étant imposée, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant : une quantité n_1 de chlorure d'hydrogène HCl(g), une quantité n_2 de dioxygène O₂(g), une quantité n_3 de dichlore Cl₂(g), une quantité n_4 d'eau H₂O(g), une quantité n_5 de diazote N₂(g). On désigne par n_{tot} la quantité totale.

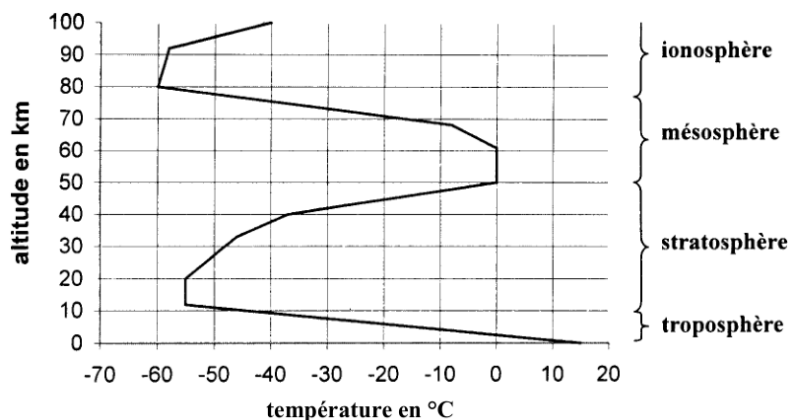
18. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_{tot} , P et P^0 .
19. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.
- On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes.
20. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.
21. Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.
- On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.
22. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.
23. Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide). Quelle(s) autre(s) manière(s) reste-t-il pour favoriser le sens direct ?

EXERCICE 4 - STRUCTURE DE L'ATMOSPHERE TERRESTRE

L'atmosphère est essentiellement constituée d'un mélange gazeux, l'air. Ce mélange comprend surtout de l'azote (78 % en volume) et de l'oxygène (21 %). Pour le reste, soit 1 % on y trouve de l'argon (~ 1 %), du gaz carbonique (0,03 %) et des traces infimes d'une multitude d'autres gaz : néon, krypton, hélium, ozone, hydrogène, xénon ainsi que les différents rejets de la biosphère. Cette composition est assez uniforme jusqu'à 85 kilomètres d'altitude sauf pour certains gaz, par exemple l'ozone, qui est surtout présent entre 30 et 40 kilomètres d'altitude.

L'atmosphère est stratifiée en température et en pression, comme on peut l'observer sur la figure ci-dessous. La remontée en température dans la stratosphère s'explique par l'absorption des rayons solaires due à l'ozone.

En plus de ces gaz, on trouve des proportions variables de vapeur d'eau (rarement plus de 5 % de la composition totale). Cette quantité est proportionnelle à la température, ce qui explique le phénomène de condensation (pluie, brouillard, neige) de l'air chaud humide qui a tendance à s'élever donc à se refroidir. On néglige ce phénomène dans les différentes modélisations suivantes, qui ne concernent donc que l'air sec.



Questions préliminaires

On considère que l'air suit la loi des gaz parfaits $PV = RT$ pour une mole.

24. Écrire la formule permettant de déterminer la masse molaire de l'air à partir de sa composition (on ne considèrera que les principaux gaz). Dans la suite, on prendra $M_{\text{air}} = 29 \text{ g/mole}$.
25. Justifier que l'équilibre hydrostatique peut s'écrire $dP = -\rho g dz$, et définir les paramètres g et ρ . On donnera une valeur approchée de ces deux paramètres.
26. Établir l'expression de ρ dans le cas de l'air considéré comme un gaz parfait, en fonction de la pression, de la température, et de constantes.

Dans la suite, on supposera g uniforme et on prendra : $g = 9,81 \text{ S.I.}$

Atmosphère isotherme

27. Établir l'équation barométrique $P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{MG}{RT}z\right)$

Atmosphère adiabatique et allotropique

L'air suit toujours la loi des gaz parfaits, mais il est maintenant le siège de phénomènes adiabatiques réversibles suivant la loi $PV^\gamma = \text{constante}$

28. Sachant que pour un gaz diatomique les capacités thermiques molaires sont telles que : $C_P = \frac{7}{2}R$ et $C_V = \frac{5}{2}R$, exprimer le coefficient γ .
29. Établir l'équation vérifiée par les transformations des adiabatiques réversibles des gaz parfaits : $T^\alpha P^\beta = \text{constante}$, (α et β à exprimer en fonction de γ).
30. En utilisant la relation précédente, établir la relation donnant $\frac{dT}{T}$ en fonction de $\frac{dP}{P}$.
31. Établir l'expression du gradient de température adiabatique $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{adia}}$ en fonction de γ , M , g et R . Dans la suite, on prendra $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{adia}} \simeq -9,8 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^{-1}$.

"Mesdames et Messieurs, le commandant est heureux de vous accueillir à bord. Notre montée est maintenant terminée et nous volons actuellement à 10 000 m. La température extérieure est de $X^\circ\text{C}$. Il faisait 15°C à notre départ ..."

32. À partir de la figure, déterminer la valeur de X , et calculer une valeur approximative du gradient de température réel $\alpha = \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{réel}}$ et le comparer au gradient adiabatique.

Les transformations réelles au sein de l'atmosphère ne sont ni isothermes ($PV = \text{constante}$), ni strictement adiabatiques ($PV^\gamma = \text{constante}$), mais se situent entre les deux. On les dit allotropiques, $PV^q = \text{constante}$, avec $1 < q < \gamma$.

33. Expliquer comment la mesure de $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{réel}}$ permet de remonter à la valeur de q (pour ce faire, on exprimera q en fonction de ce paramètre).
34. Exprimer $T(z)$, et à partir de la question 8 (exprimée avec q , désormais supposé connu, plutôt que γ), déterminer l'expression de la pression réelle $P(z)$ dans l'atmosphère.