

Premier problème

Le dioxyde de titane et la photocatalyse

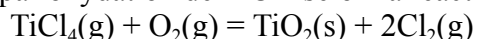
La photocatalyse permet de réaliser la décomposition de polluants organiques par oxydation de la matière sous l'action de rayonnements lumineux appartenant principalement aux UV. Elle requiert l'utilisation de matériau semi-conducteur. Ainsi, le dioxyde de titane TiO_2 est utilisé pour favoriser la minéralisation des molécules organiques (transformation de ces composés en CO_2 , H_2O , et éventuellement SO_4^{2-} et NO_3^- ...). Cette technique trouve de nombreuses applications dans la vie quotidienne comme, par exemple, les vitres autonettoyantes, la purification de l'eau ou de l'air... La photocatalyse est principalement une catalyse hétérogène, il est donc essentiel de connaître l'état de surface du matériau utilisé. Nous nous proposons d'étudier ici la préparation ainsi que la nature du matériau utilisé et d'analyser une réaction de dégradation.

Données :

- $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.
- Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

1. Préparation de TiO_2 pur

Le TiO_2 pur est obtenu par oxydation de TiCl_4 selon la réaction suivante



TiCl_4 est lui-même préparé à partir de TiO_2 , extrait du milieu naturel, dont la principale impureté est la silice (SiO_2), laquelle peut nuire aux propriétés photocatalytiques du matériau. Une fois les oxydes transformés en dérivés chlorés (TiCl_4 et SiCl_4), il est possible d'obtenir TiCl_4 pur par distillation fractionnée, étudiée ici en supposant que le mélange $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ se comporte comme un mélange idéal aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur (Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits). Les fractions molaires respectives des composés TiCl_4 et SiCl_4 en phase liquide seront notées x_{Ti} et x_{Si} et les fractions molaires en phase gazeuse y_{Ti} et y_{Si} . Les enthalpies standard de vaporisation de TiCl_4 et SiCl_4 seront notées $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{TiCl}_4}$ et $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{SiCl}_4}$. Elles seront supposées indépendantes de la température.

Le tableau 1 présente les coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ sous une pression P° pression standard, $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

$\theta / ^\circ\text{C}$	57	65	75	89	100	108	115	125	132	136,5
x_{Si}	1	0,76	0,54	0,33	0,22	0,15	0,10	0,05	0,02	0
y_{Si}	1	0,98	0,94	0,86	0,76	0,65	0,54	0,33	0,15	0

Tableau 1 : Coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ sous la pression P° .

- 1.1. Donner l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur de ce mélange binaire idéal.
- 1.2. Quel est le composé le plus volatil ?
- 1.3. Pour les deux composés du mélange sous une pression totale P , exprimer les constantes des équilibres physiques en fonction de l'activité des constituants présents.

- 1.4. Exprimer les lois de variation de ces deux constantes en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation et des températures d'ébullition des corps purs.

$$\ln \frac{y_{Ti}}{x_{Ti}} \quad \text{et} \quad \ln \frac{y_{Si}}{x_{Si}}$$

- 1.5. En déduire les expressions de x_{Ti} et y_{Ti} en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation, des températures d'ébullition des corps purs et des pressions P et P° .

Soit un mélange constitué initialement de 15 mol de SiCl_4 et 85 moles de TiCl_4 à $\theta = 20^\circ\text{C}$ dans une enceinte fermée maintenue à la pression P° .

- 1.7. Déterminer sans calcul :
- 1.7.1. l'état physique initial du mélange ;
 - 1.7.2. la température de début d'ébullition du mélange, et la composition de la première bulle de vapeur.
 - 1.7.3. la composition et les quantités de matière de chacune des deux phases si le mélange est porté à 115°C .
 - 1.7.4. la température à laquelle s'achève la vaporisation.

Une cascade de distillations élémentaires appliquée au mélange $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ permet d'obtenir en tête de colonne une phase enrichie en l'un des deux constituants, mais le rendement est très faible. Pour l'améliorer, il est nécessaire de recycler une partie du liquide obtenu en tête de colonne, ce que nous examinons maintenant.

On notera A le composé le plus volatil et B le composé le moins volatil. Sur la colonne présentant deux plateaux (voir figure 1), on définit :

- dn_D : quantité de matière recueillie après condensation en tête de colonne (distillat) pendant un temps dt .
- x_{AD} : la fraction molaire du composé A dans la phase liquide du distillat.
- dn_l : quantité de matière de liquide refluant et arrivant sur le plateau i pendant un temps dt .
- dn_v : quantité de matière de vapeur issue du plateau $(i-1)$ pendant un temps dt .
- x_{Ai} : fraction molaire du composé A dans la phase liquide sur le plateau i .
- y_{Ai} : fraction molaire du composé A dans la phase vapeur sur le plateau i .

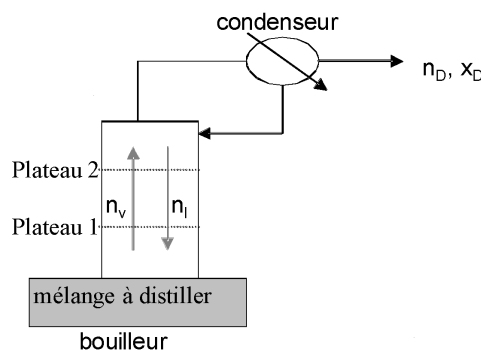


Figure 1 : Principe de fonctionnement de la colonne à distiller.

On étudie le fonctionnement de la colonne en supposant que sur chaque plateau, l'équilibre thermodynamique est réalisé. Au condenseur, la phase vapeur est totalement condensée, une partie est récupérée et l'autre partie est renvoyée dans la colonne. On suppose que la pression est uniforme et constante de 1 bar à l'intérieur de la colonne et que la quantité de matière de chaque constituant présente sur chaque plateau est constante.

On souhaite obtenir $x_{AD}=0,98$; cette valeur est applicable pour les questions 1.8 à 1.15

- 1.8. Indiquer la valeur de y_{A2} et en déduire x_{A2} ainsi que la température T_2 du plateau 2.
- 1.9. En écrivant la conservation de la quantité totale de matière, donner une relation entre dn_v , dn_l et dn_D .
- 1.10. En écrivant la conservation de la quantité de matière en constituant A pour le plateau 2, donner une relation entre y_{A1} , x_{A2} , x_{AD} , dn_l et dn_D .
- 1.11. Exprimer alors y_{A1} en fonction de x_{A2} , x_{AD} et dn_l/dn_D .
- 1.12. Que devient cette expression pour dn_l/dn_D infiniment grand (soit à reflux total) ?
- 1.13. Calculer y_{A1} pour $dn_l/dn_D = 1$. En déduire x_{A1} .
- 1.14. Calculer alors la fraction molaire du composé A dans la vapeur présente dans le bouilleur. En déduire la fraction molaire du composé A dans le liquide présent dans le bouilleur.
- 1.15. Ce dispositif a-t-il permis de purifier $TiCl_4$?

2. Détermination de la surface spécifique du matériau

La surface spécifique d'un matériau est définie comme la surface de sites actifs par gramme de matériau utilisé, exprimée en $m^2.g^{-1}$. Afin de la déterminer, une masse $m = 4,0$ g de poudre de TiO_2 est introduite dans une enceinte sous pression de diazote N_2 . Une fois l'équilibre d'adsorption de N_2 sur TiO_2 atteint, la pression de diazote régnant dans l'enceinte est notée P . L'étude de cet équilibre est réalisée en tenant compte des hypothèses suivantes :

- une seule molécule peut être adsorbée par site d'adsorption ;
- l'adsorption conduit à la formation d'une seule monocouche ;
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Les échanges gaz-surface sont schématisés de la façon suivante :



Figure 2 : Échanges gaz-surface

où S- représente un site libre, S- N_2 une molécule N_2 adsorbée à la surface.

La fraction des sites occupés est notée Θ . On définit N_{tot} comme la quantité de matière de sites d'adsorption de TiO_2 .

- 2.1 En considérant que l'activité des sites libres ou occupés est assimilable à leur fraction, exprimer Θ en fonction de K , P et P° .

Une première série d'expériences réalisée pour différentes valeurs de pression en diazote permet de déterminer la surface spécifique Σ . On relève ainsi pour chaque P , la quantité de matière de diazote adsorbée, noté N_{ads} et on trace la droite $1/N_{ads}$ en fonction de $1/P$.

2.2 Préciser l'expression de l'ordonnée à l'origine et de la pente de cette droite.

2.3 Sachant que l'ordonnée à l'origine de la droite vaut 2000 mol^{-1} et qu'une molécule de diazote a un encombrement de $\sigma = 1,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, évaluer la surface spécifique Σ de la poudre de TiO_2 considérée.

2.4 De la même manière, on obtient une surface spécifique de $\Sigma = 560 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour un gel de silice sous pression de diazote. Commenter.

Afin de connaître les grandeurs de réaction du phénomène d'adsorption, on réalise une seconde expérience en faisant varier la température de l'enceinte. En relevant la pression nécessaire à une adsorption Θ identique à ces différentes températures, on détermine l'enthalpie isostérique d'adsorption, noté $\Delta_{\text{ads}}H^\perp$. $\Delta_{\text{ads}}H^\perp$ correspond à l'enthalpie standard d'adsorption pour un recouvrement de la surface fixé, c'est-à-dire à Θ fixée.

2.5 Montrer que le tracé de la droite $\ln P$ en fonction de $1/T$ permet d'accéder à $\Delta_{\text{ads}}H^\perp$.

2.6 Pour $\Theta = 0,8$, la pente de cette droite vaut $-1,7 \times 10^3 \text{ K}$, calculer la valeur de $\Delta_{\text{ads}}H^\perp$ correspondante. Commenter.

2.7 Expliquer comment déterminer l'entropie isostérique d'adsorption.

En réalité, les échanges gaz-surface schématisés précédemment sont en compétition avec un processus dissociatif de la molécule de diazote au contact de la surface.

2.8 Dans le cas limite d'une dissociation complète du diazote, illustrer par un schéma analogue à la Figure 2, les échanges gaz-surface se produisant au moment de l'adsorption en faisant figurer la constante K' (par analogie avec K).

2.9 Exprimer alors Θ , en fonction de K' , P et P° .

2.10 Commenter ce résultat en comparant à la loi obtenue en 2.1.

3. Principe simplifié de la photocatalyse

Pour étudier l'effet d'un rayonnement sur un matériau, il est nécessaire de connaître la distribution énergétique des électrons dans les orbitales moléculaires de ce matériau.

3.1 Représenter le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule de dihydrogène H_2 ainsi que la répartition des électrons dans ces orbitales dans l'état fondamental de cette molécule.

Considérons un enchaînement linéaire d'un grand nombre n d'atomes d'hydrogène régulièrement espacés. Il est possible de déterminer les orbitales moléculaires de cet enchaînement par la méthode de Hückel simple. Les énergies E_p associées à ces orbitales moléculaires sont alors de la forme suivante dans laquelle α représente l'énergie d'un électron occupant une orbitale $1s$ d'un atome d'hydrogène et β l'intégrale de résonance provenant de l'interaction entre les orbitales atomiques appartenant à deux atomes voisins.

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos$$

3.2 Montrer que les énergies sont comprises entre deux valeurs que l'on précisera.

3.3 Montrer alors que lorsque n tend vers l'infini, les niveaux E_p forment un quasi-continuum d'énergie, appelée bande d'énergie.

3.4 Décrire la répartition des électrons dans cette bande à 0 K.

On supposera que le modèle des bandes est applicable au dioxyde de titane. On établit que, dans ce matériau, apparaissent plusieurs bandes dont deux ont un intérêt particulier : l'une entièrement vide à 0 K appelée bande de conduction, et séparée d'une autre, appelée bande de valence, entièrement remplie à 0 K par un écart énergétique égal à 3,2 eV. Les rayonnements responsables de la photocatalyse provoquent le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi un trou noté h^+ dans la bande de valence.

3.5 Quelle longueur d'onde maximum peut provoquer l'apparition d'une paire électron-trou ?

3.6 L'état excité obtenu peut être stabilisé par piégeage de l'électron. Dans le cas contraire, quel phénomène est observé ?

4. Cinétique de dégradation

Chaque année, plus de 700 000 tonnes de colorants synthétiques sont produites dans le monde ; On estime qu'environ 10% de ces colorants sont rejetés dans l'environnement. La plupart de ces composés sont des dérivés aromatiques difficilement biodégradables. Comme les méthodes existantes de purification des eaux industrielles sont extrêmement coûteuses, la photocatalyse utilisant le rayonnement solaire et un matériau bon marché comme le TiO_2 , laisse entrevoir une méthode alternative prometteuse dans le traitement des déchets.

Dans la suite, on étudie la cinétique de minéralisation d'un colorant synthétique utilisé dans l'industrie textile, l'acide bleu 80 (noté AB80, Figure 3) dont le spectre d'absorption UV-visible du colorant AB80 en solution aqueuse est présenté figure 4.

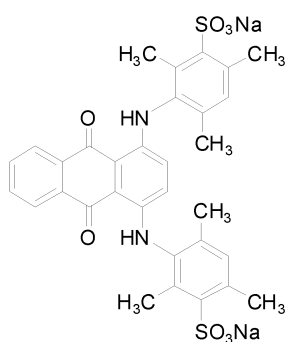


Figure 3 : Structure de l'acide bleu 80

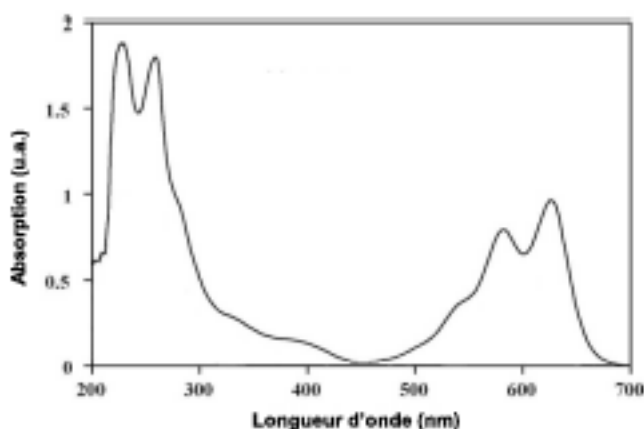
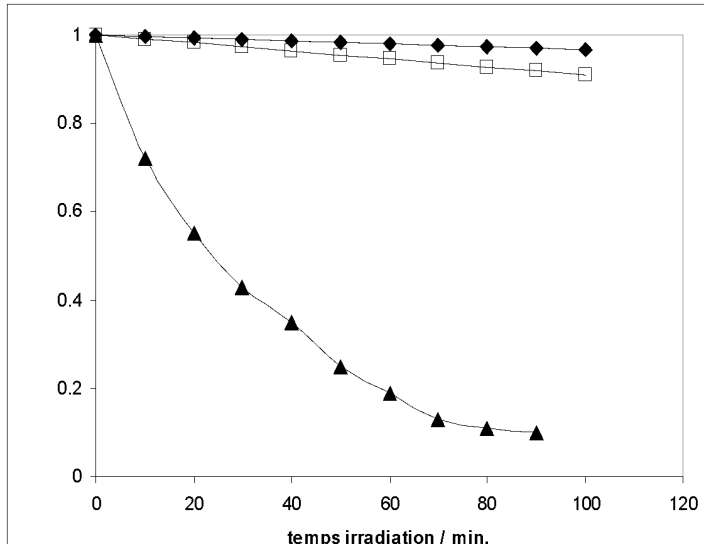


Figure 4 : Spectre d'absorption UV-Visible de AB80 en solution aqueuse.

Afin d'étudier la cinétique de cette réaction, trois expériences sont menées en parallèle. Une solution aqueuse du colorant AB80, tamponnée à pH 6, est soumise à une aération prolongée. Un premier échantillon est placé dans le noir après y avoir ajouté TiO_2 en poudre. Deux autres échantillons de cette solution sont exposés à la lumière solaire ; dans l'un des deux, TiO_2 en poudre est ajouté. Des spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés toutes les 10 minutes environ pour les trois échantillons afin de suivre la cinétique de la réaction (figure 5).



- ◆ : Echantillon avec ajout de TiO_2 non exposé à la lumière.
- : Echantillon sans ajout de TiO_2 exposé à la lumière solaire.
- ▲ : Echantillon avec ajout de TiO_2 exposé à la lumière solaire.

Figure 5 : Evolution du rapport (C/C_0) en fonction du temps d'irradiation et des conditions (avec C : concentration en AB80 et C_0 : concentration initiale en AB80).

4.1 Enoncer la loi de Beer-Lambert et les conditions de validité de cette loi.

4.2 En supposant que les produits de dégradation sont incolores, montrer que la spectrophotométrie UV-visible permet de suivre la cinétique de cette réaction.

4.3 Quelle est la longueur d'onde optimale pour réaliser le suivi de la réaction ?

4.4 Que pouvez-vous conclure de l'analyse des courbes de la figure 5 ?

On s'intéresse à l'échantillon ayant subi une irradiation en présence de TiO_2 . La courbe donnant l'évolution du rapport (C_0/C) (figure 5 (▲)) est tracée en échelle logarithmique figure 6.

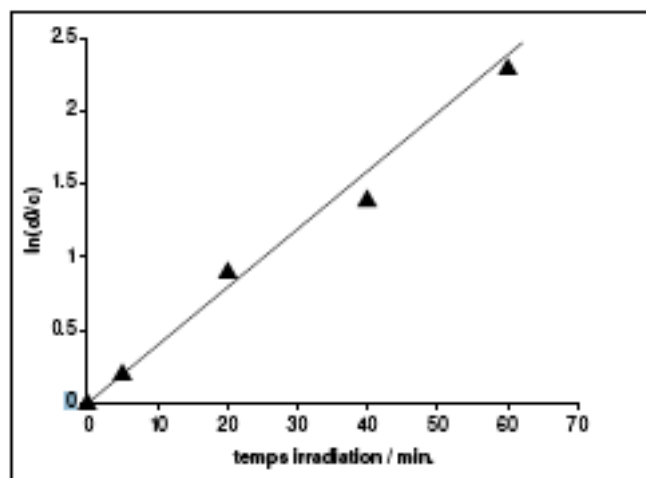
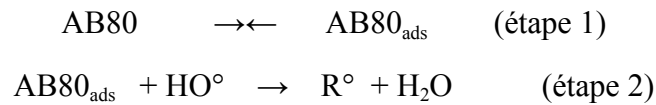


Figure 6 : Evolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation.

On se propose d'étudier un mécanisme possible basé sur une première étape d'adsorption de AB80 en monocouche à la surface de TiO_2 (première étape renversible) conduisant à la formation de AB80 adsorbé (noté AB80_{ads}) suivie de l'oxydation par HO° (on se limitera à une seule espèce oxydante par souci de simplification) :



Les cinétiques d'absorption et de désorption, ainsi que la réaction d'oxydation sont supposées d'ordre 1 par rapport aux réactifs. La concentration en radicaux HO° est supposée constante.

4.5 La cinétique d'adsorption peut être décrite par un modèle analogue à celui de la question 2.1, la concentration C en colorant remplaçant la pression P du diazote. Donner l'expression de la vitesse de la réaction d'oxydation du colorant en fonction de C , C° (1 mol. L^{-1}), k , K (constante d'adsorption) et $[\text{HO}^\circ]$.

4.6 Quelle hypothèse convient-il de faire pour que l'équation de vitesse décrivant ce mécanisme soit en accord avec les observations expérimentales ? En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente en min^{-1} .

4.7 Au cours de ces essais, la concentration en AB80 est de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et la constante d'adsorption K de ce même colorant sur la poudre de TiO_2 est voisine de 5.10^3 . L'hypothèse précédente était-elle justifiée ?