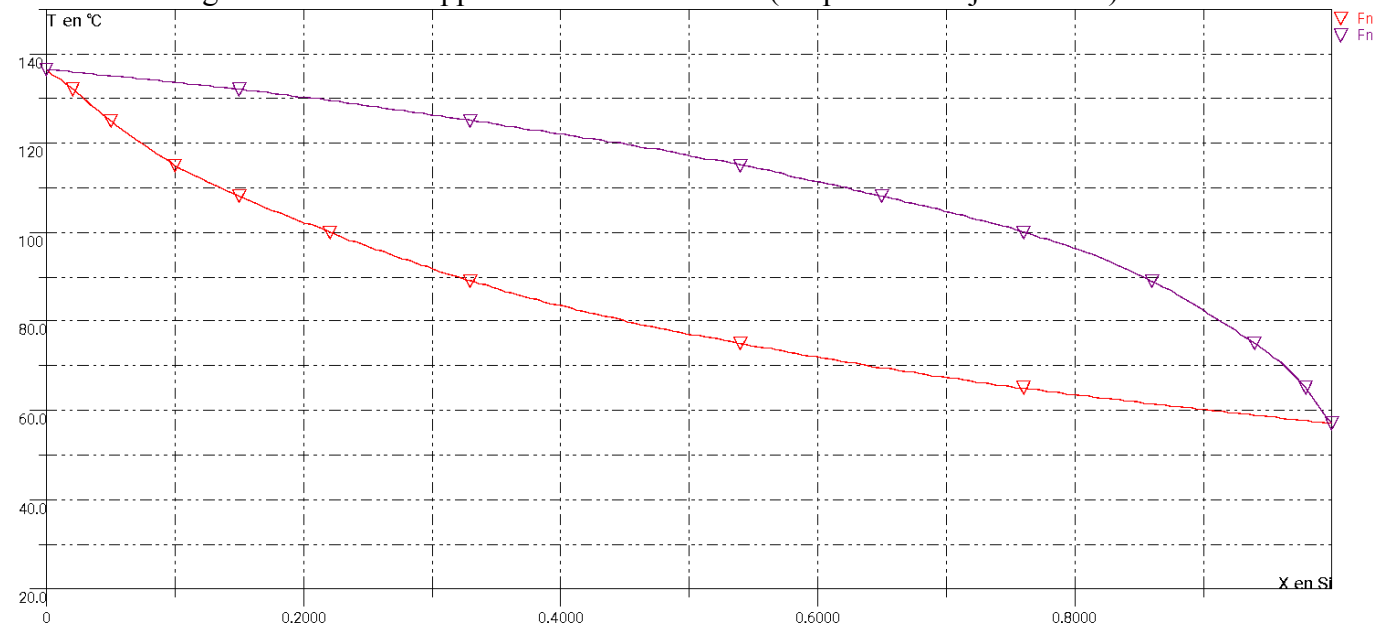


Partie 1**1.1**

Le tracé du diagramme binaire supposé idéal est le suivant (les points sont juste lissés) :



Réalisé avec graphe_2D .

1.2

A l'évidence SiCl_4 ($T^e = 57^\circ\text{C}$ sous P°)

1.3

Nous avons pour le mélange liquide/ gaz : $K^\circ = a_{\text{gaz}} / a_{\text{liquide}}$, ce qui donne avec les hypothèses d'idéalité : $K^\circ = (P/P^\circ) * y/x$ en indice Si ou Ti.

1.4

L'intégration de la loi de Van t'Hoff entre T et T^e (sous P°) donne $\ln(K^\circ) = \Delta_{\text{vap}}H^\circ / R * (1/T^e - 1/T)$ avec les hypothèses de constance de $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$. T en Kelvin bien sûr.

1.5

$\ln(K^\circ * (P^\circ/P)) = \ln(y/x)$. Ceci donne : $\ln(y/x) = \Delta_{\text{vap}}H^\circ / R * (1/T^e - 1/T) + \ln(P^\circ/P)$, en indice Ti ou Si.

1.6

On remplace y_{Si} par $1 - y_{\text{Ti}}$ et de même en x. On obtient un système de deux équations à deux inconnues :

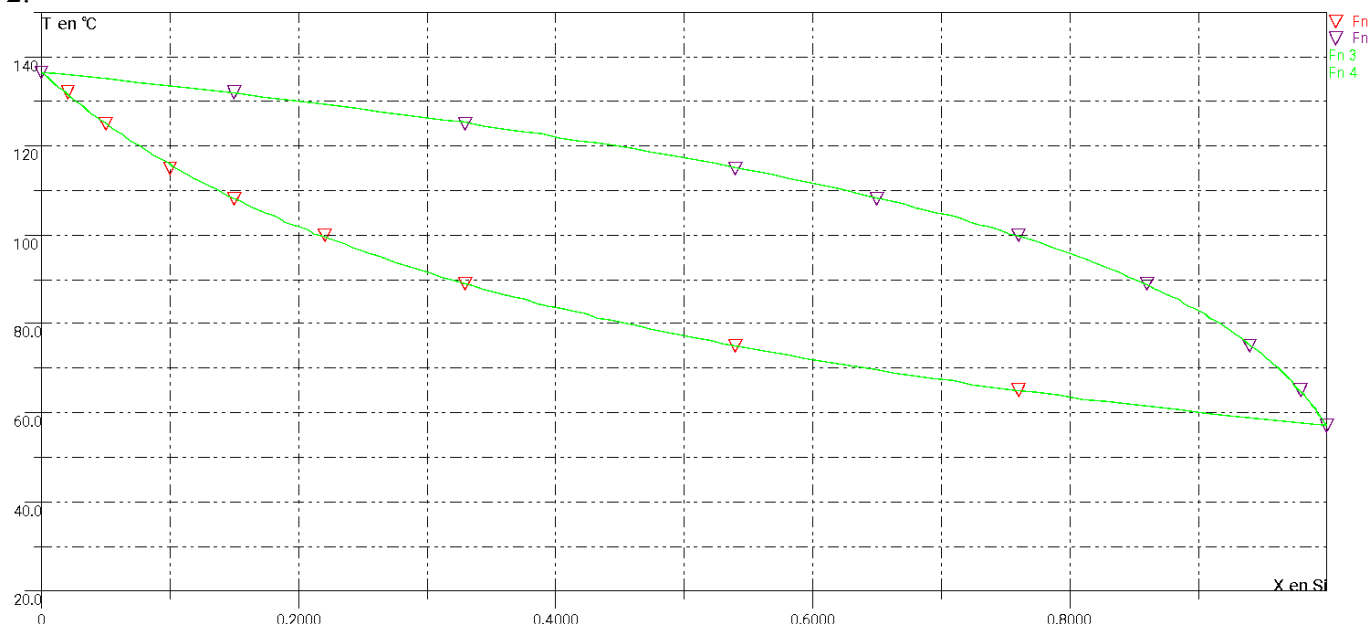
$$y_{\text{Ti}}/x_{\text{Ti}} = P^\circ/P * \exp(\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{Ti}} / R * (1/T^e_{\text{Ti}} - 1/T)), \text{ noté } A(T,P)$$

$$\text{et } (y_{\text{Ti}} - 1)/(x_{\text{Ti}} - 1) = P^\circ/P * \exp(\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{Si}} / R * (1/T^e_{\text{Si}} - 1/T)), \text{ noté } B(T,P)$$

$$\text{ceci donne : } x_{\text{Ti}} = (1 - B(T,P)) / (A(T,P) - B(T,P)) \text{ et } y_{\text{Ti}} = A(T,P) * (1 - B(T,P)) / (A(T,P) - B(T,P))$$

Allons plus loin : un ajustement des expressions de x et de y sur les points expérimentaux donne le graphe suivant :

La fonction 3 est le modèle d'ajustement du nuage de points expérimentaux de la fonction 1, idem en 4 et 2.



C'est bien sauf que l'ajustement donne en x : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{Si}} = 28 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{Ti}} = 35 \text{ kJ/mol}$ et en y :

$\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{Si}} = 47 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{Ti}} = 45 \text{ kJ/mol} !!$

1.7

1.7.1 : clairement dans le domaine de la phase solide

1.7.2 : $x_{\text{Si}} = 0.15$, cela donne $T = 108^\circ\text{C}$ et $y_{\text{Si}} = 0.65$ (lecture simple du tableau)

1.7.3 : Le théorème des moments donne $n_L * 0.05 = n_G * 0.39$ et $100 = n_L + n_G$.
Ceci donne $n_G = 11.4 \text{ mol}$ et $n_L = 88.6 \text{ mol}$. Avec $y_{\text{Si}} = 0.54$ et $x_{\text{Si}} = 0.10$.

1.7.4 : La vaporisation est achevée quand $y_{\text{Si}} = 0.15$ ce qui donne 132°C .

1.8

Le gaz qui quitte le plateau N°2 a la composition du liquide du condenseur. Ainsi $y_{\text{A}2} = x_{\text{AD}} = 0.98$.
D'après le tableau, $x_{\text{A}2} = 0.76$ et $T_2 = 65^\circ\text{C}$.

Préambule

Dans la suite, les notations de type dn sont assez confuses. La notation dn_v ou dn_l se rapportant indifféremment au plateau 1 ou au plateau 2.

Notons ainsi :

Plateau 2 : apport en vapeur issue du plateau 1 : dn_{v1} , reflux le quittant : dn_{L2} , dn_D étant simplement la différence entre l'émission de vapeur du plateau 2 (dn_{v2}) et le reflux issu du condenseur (dn_{L3}).

Plateau 1 : apport en vapeur issue du bouilleur : dn_{v0} , reflux vers le bouilleur : dn_{L1} .

1.9 Au niveau du plateau 2 il vient sans effort : $dn_{v1} + dn_{L3} = dn_{L2} + dn_{v2}$ soit : $dn_{v1} = dn_{L2} + dn_D$

1.10

On a $y_{\text{A}1} * dn_{v1} = x_{\text{A}2} * dn_{L2} + x_{\text{AD}} * dn_D$

$$\text{soit } y_{A1} = (x_{A2} * dn_{L2}/dn_D + x_{AD}) / (1 + dn_{L2}/dn_D)$$
$$y_{A1} = x_{A2} \text{ . Reflux total.}$$

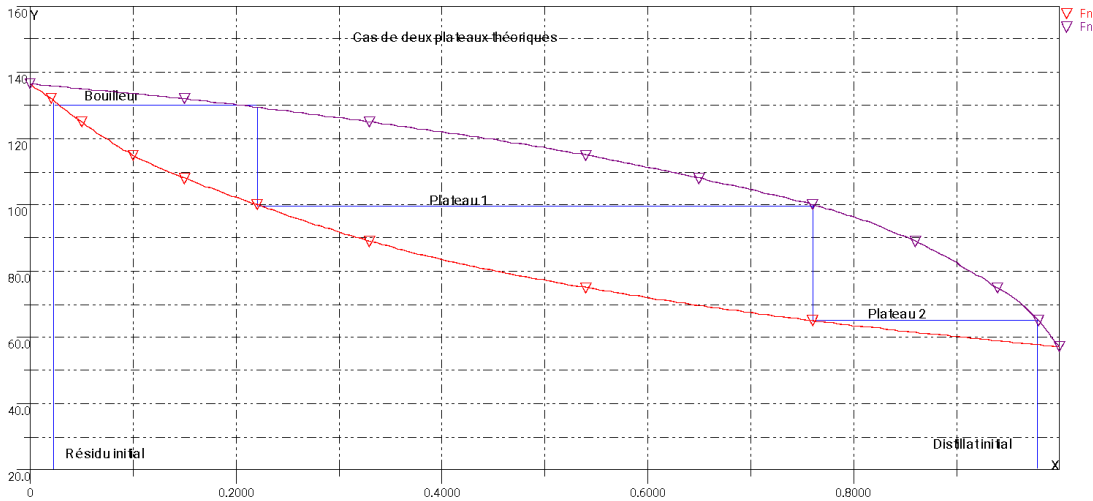
$T_1 = 87^\circ\text{C}$ (proche des 89°C du tableau).

Quelle hypothèse prendre ?

Le graphe donne alors la fraction molaire du liquide présent dans le bouilleur : 0.17.

Graph of Y vs X for the distillation of a 50/50 ethanol-water mixture. The graph shows two curves: a red curve for the liquid phase (F_n) and a purple curve for the vapor phase (F_v). The x-axis represents the mole fraction of ethanol in the liquid (X) from 0 to 1.0, and the y-axis represents the mole fraction of ethanol in the vapor (Y) from 20.0 to 160.0. Key points on the curves are marked with 'X' and labeled: X_1 (liquid), X_2 (vapor), X_5 (liquid), and X_6 (vapor). Horizontal and vertical lines connect these points to indicate plate temperatures and compositions. Plate 1 is at 87 °C, and Plate 2 is at 65 °C. The boiling point of the mixture is indicated as 78.3 °C. The graph also shows the composition of the feed ($X=0.5$, $Y=0.5$) and the reboiler ($X=0.5$, $Y=0.5$).

Une vision en plateau théorique avec pour point de départ un $x_{AD} = 0.98$ donne le graphe suivant :



1.15

Que répondre ? Il est évident que la composition du point y_{A2} évolue avec le temps en se rapprochant de 1. Donc il y a extraction d'un mélange très riche en SiCl_4 du mélange $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$, donc purification de TiCl_4 . Par contre la situation décrite dans le sujet correspond « aux premiers instants » de la distillation.

Partie 2

2.1

Nous avons $K = \theta / ((1-\theta) \cdot P/P^\circ)$ avec $\theta = N_{\text{ads}}/N_{\text{tot}}$

2.2

On linéarise en : $1/\theta = 1 + P^\circ/(K \cdot P)$ soit $1/N_{\text{ads}} = 1/N_{\text{tot}} + P^\circ/(K \cdot P \cdot N_{\text{tot}})$

Ordonnée à l'origine : $1/N_{\text{tot}}$ et pente : $P^\circ/(K \cdot N_{\text{tot}})$

2.3

$N_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol d'où } \Sigma = \sigma \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / \text{m} ; \Sigma = 12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.4

On en déduit que TiO_2 est beaucoup moins divisé que SiO_2 .

2.5

On a $K = \theta / (1-\theta) \cdot P^\circ/P$ avec θ constant.

On intègre la loi de Van't Hoff entre $(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}})$ et (T, P) .

On obtient : $\ln(P/P^\circ) = (\Delta_{\text{ads}}H / R) \cdot 1/T + \ln(P_{\text{ref}}/P^\circ) - (\Delta_{\text{ads}}H / R) \cdot 1/T_{\text{ref}}$.

Ou, comme l'intégration réalisée suppose la constance de « $\Delta_{\text{f}}H^\circ$ » et de « $\Delta_{\text{f}}S^\circ$ » on peut directement dire :

$$-RT \cdot \ln(\theta / (1-\theta) \cdot P^\circ/P) = \Delta_{\text{ads}}H^\circ - T \Delta_{\text{ads}}S^\circ \quad (1)$$

2.6

A.N : $\Delta_{\text{ads}}H = -14.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.7

Pour l'entropie on utilise la formule (1), c'est plus rapide....

2.8

On remplace 1 S__N₂ par 2 fois S__N : N₂ + 2 S__ = 2 S__N avec $K' = (\theta/(1-\theta))^2 * P^\circ/P$.

2.9

On obtient alors : $1/\theta = 1 + (P^\circ/(K * P))^{1/2}$

2.10

Cela donne une loi affine en $1/P^{1/2}$. Il est donc aisé de faire la différence entre ces deux modèles de type Langmuir.

Partie 3 (juste pour faire respirer le candidat, c'est pas du faux plat, mais de la descente)

3.1

Je me dispense du diagramme. Configuration électronique : $\sigma^2 \sigma^{*0}$

3.2

Cos décrivant le domaine -1 +1, E_p est compris entre $\alpha + 2\beta$ et $\alpha - 2\beta$.

3.3

Quand les filets se resserrent les sardines se touchent....

3.4

Remplie de $\alpha + 2\beta$ à α . Le haut de la bande est vide...

3.5

Avec $h\nu = \Delta E$. AN : $h c/\lambda = 3.2 * 1.6 * 10^{-19}$, d'où $\lambda = 3.9 * 10^{-7} \text{ m}$. (calcul à la main)

3.6

Recombinaison électron trou avec émission d'un photon d'énergie 3.2 eV ou effet photopile.

Partie 4 sponsorisée par Mr Hulot.

4.1

Dans un milieu dilué on a $A = \epsilon l C$, avec C en mol/L, l en cm. $\epsilon(\lambda)$ coefficient d'extinction moléculaire en mol⁻¹ L cm⁻¹. $A = \log(I^\circ/I)$. A est sans dimension.

Loi additive si il n'y a pas d'interaction entre les composés du mélange.

4.2

Que dire A est linéairement liée à la concentration du réactif. Il faut simplement se maintenir à une longueur d'onde constante, de préférence le λ_{max} .

Remarque : le fait de réaliser le suivi de la dégradation par la mesure de A suppose que l'immense majorité de la matière colorante est en solution et non pas adsorbée sur le dioxyde de titane.

4.3

Optimale : λ_{max} .

4.4

Le soleil décolore tout seul, mais lentement, les colorants. Heureusement Henkel veille au grain.

TiO₂ m'a tuer écrit AB80.

Remarquons une légère décroissance de l'absorbance avec TiO₂ seul qui peut traduire une décomposition lente du colorant.

4.5

K s'écrit : $\theta / ((1-\theta) * C / C^\circ)$, ce qui donne $\theta = K * C / (K * C + C^\circ)$, θ représentant AB80_{ADS} à un facteur près que l'on suppose inclus dans la constante de vitesse k. .

AEQS puis acte limitant implique $v = k * \theta * [HO^\circ]$ soit $v = k * K * C * [HO^\circ] / (K * C + C^\circ)$

4.6

Il faut supposer que $K * C \ll C^\circ$, comme $[HO^\circ]$ est supposée constante, on obtient une constante apparente : $k_{app} = k * K * [HO^\circ]$

k_{app} est la pente du graphe : $2.5/60$ en $\text{min}^{-1} = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

HO° est certainement limité par des réactions de dégradation non étudiées dans ce mécanisme. On peut considérer comme plausible sa constance en présence d'une irradiation constante.

4.7

$K * C$ est voisin de 0.05 dès le début de la réaction, donc toujours négligeable par rapport à C° .