

Banque PT Physique II-A

Chimie

I. Le silicium.

I.1. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ colonne 4 comme le carbone. Même structure électronique externe \Rightarrow similitude des propriétés chimiques ; par exemple donne des oxydes SiO_2 comme CO_2 pour C. Si a deux valences possibles 2 et 4 électronégativité de Si plus faible que C.

Rayon atomique de Si > rayon atomique de C

I.2.

a) isotopes : même Z

b) $^{28}_{14}\text{Si}$ 14 protons, 14 neutrons

$^{29}_{14}\text{Si}$ 14 protons, 15 neutrons

$^{30}_{14}\text{Si}$ 14 protons, 16 neutrons

Si 30 ($100 - 97 = 3\%$)

Si 29 ($7,7 - 3 = 4,7\%$)

Si 29 ($100 - 3 - 4,7 = 92,3\%$)

II. Préparation du silicium.

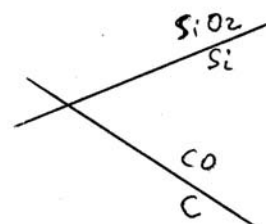
II.1. Obtention de Si à partir de SiO_2

II.a) $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{CO}$ (1)

II.b.α) cours. A $P_{\text{CO}} = 1$ bar lorsque $T > 1650^\circ\text{C}$ (à droite de l'intersection des deux droites d'Ellingham, on $\Delta_r G < 0$

$\Rightarrow d\xi > 0$ pour la réaction (1).

SiO_2 peut être réduit par le carbone.



II.b.β) Le diagramme d'Ellingham montre que la droite du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ reste toujours au-dessus de la droite du couple SiO_2 / Si . L'hydrogène ne peut réduire SiO_2 en Si.

II.b.γ) Approximation d'Ellingham : $\Delta C_p^0 = 0 \Rightarrow \Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r H_T^0$; $\Delta_r S_{298}^0 = \Delta_r S_T^0$

On suppose que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température.

II.b.δ) $T = 1650^\circ\text{C}$ température d'inversion.

II.b.ε) Le diagramme d'Ellingham montre que la droite du couple SiO_2 / Si est au-dessus de la droite du couple $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$. La réduction de SiO_2 par l'aluminium est donc possible.

II.c.α) $v = n - r - k + 2 - \varphi$ avec

n = nombre de constituants

r = nombre d'équilibres chimiques

k = nombre de conditions particulières dues aux conditions initiales

φ = nombres de phases

Pour la réaction (1) : $n = 4$; $r = 1$; $k = 0$; $\varphi = 4$ (3 phases solides et une gazeuses)

$\Rightarrow v = 4 - 1 + 2 - 4 = 1$

Il suffit de fixer un paramètre intensif pour que les autres paramètres intensifs soient déterminés. Ici T fixé $\Rightarrow P_{\text{CO}}$ a une valeur bien définie pour cette température.

II.c.β) Les activités des solides seuls dans leur phase étant égales à 1 , $\Pi = (P_{CO})^2$

II.c.γ) $K = (P_{CO})_e^2 = 8,5 \cdot 10^{-5} \Rightarrow (P_{CO})_e = 9,22 \cdot 10^{-3}$ bar

II.c.δ) $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(\Pi)$
 $= -RT \ln(K^0) + RT \ln(\Pi)$

$$A = -\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{K_0}{\Pi}\right)$$

II.c.ε) $A d\xi > 0$; $A > 0 \Rightarrow \frac{(P_{CO})_e}{P_{CO}} > 1$ si l'on veut $d\xi > 0$

$V = 1$; Si l'on impose deux paramètres , l'équilibre sera totalement déplacé vers la droite avec la condition ci-dessus. Si est à l'état liquide d'après le diagramme d'Ellingham.

II.2 Purification du silicium.

II.2.a.α) Etat standard : état le plus stable à la température T , à la pression $P_0 = 1$ bar.

Enthalpie standard de réaction : enthalpie de réaction lorsque réactifs et produits pris à la même température T sont dans leur état standard .

II.2.a.β) Enthalpie standard de formation = Enthalpie standard de réaction lorsque les réactifs sont les corps simples pris dans leur état standard

Exemple : $\Delta_r H_f^\circ(\text{SiCl}_4) = \Delta_r H^\circ(2)$ ci dessous

II.2.a.γ) $\text{Si}_{(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} = \text{SiCl}_{4(g)} \quad (2)$

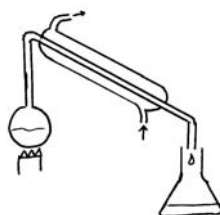
$$\Delta_r H^\circ_2 = \Delta_r H_f^\circ(\text{SiCl}_4) - \Delta_r H_f^\circ(\text{Si}) - 2 \Delta_r H_f^\circ(\text{Cl}_2) = -657,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_2 = S^\circ(\text{SiCl}_4) - S^\circ(\text{Si}) - 2 S^\circ(\text{Cl}_2)$$

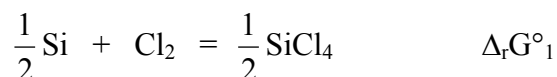
$$= 417,7 - 18,8 - 2 \times 223,1 = -47,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

II.2.a.δ) oui ; augmentation de l'ordre , diminution du nombre de moles gazeuses donc l'entropie doit diminuer.

II.b) distillation à 60°C



II.c) $\text{SiCl}_{4(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} = \text{Si}_{(s)} + 4 \text{HCl}_{(g)} \quad (3) \quad \Delta_r G^\circ(3)$



$$\Delta_r G^\circ(3) = 2(\Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1)$$

$\Delta_r G^\circ(3) d\xi < 0$ avec $d\xi > 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ(3) < 0$ soit $\Delta_r G^\circ_2 < (\Delta_r G^\circ_1)$
graphiquement $T \geq 1770 \text{ K}$

III- Etude thermodynamique des équilibres du silicium entre ses différentes phases.

$$\text{III.1.a)} \quad d\mu = V_m dP - S_m dT$$

$$\text{III.1.b)} \quad \begin{aligned} d\mu_g &= V_m(g) dP - S_m(g) dT \\ d\mu_l &= V_m(l) dP - S_m(l) dT \end{aligned}$$

$$\text{III.1.c)} \quad d\mu_g = d\mu_l \Rightarrow V_m(g) dP - S_m(g) dT = V_m(l) dP - S_m(l) dT$$

$$\text{III.1.d.}\alpha) \quad \{ S_m(g) - S_m(l) \} dT = \{ V_m(g) - V_m(l) \} dP$$

$$\Rightarrow L_m = T \{ V_m(g) - V_m(l) \} \frac{dP_e}{dT}$$

$$\text{III.1.d.}\beta) \quad \frac{L_m}{T} \approx T V_m(g) \frac{dP_e}{dT} \quad \text{avec } V_m(g) = \frac{RT}{P_e} \Rightarrow L_m = \frac{RT^2}{P_e} \frac{dP_e}{dT}$$

III.1.d.γ) ?

$$\text{III.1.e)} \quad \log_{10}(P_e) = \frac{\text{Ln}(P_e)}{\text{Ln}(10)} = \frac{-20900}{T} - \frac{0,565}{\text{Ln}(10)} \text{Ln}(T) + 14,90$$

$$d(\text{Ln}(P_e)) = \frac{dP_e}{P_e} = \left\{ \text{Ln}(10) \frac{20900}{T^2} - \frac{0,565}{T} \right\} dT$$

$$\frac{dP_e}{P_e dT} = \text{Ln}(10) \frac{20900}{T^2} - \frac{0,565}{T} = \frac{L_m}{RT^2}$$

$$\Rightarrow L_m = R \text{Ln}(10) \times 20900 - R \times 0,565 \times T = 387,78 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T = 2628 \text{ K}$$

$$\text{III.2)} \quad L_f = T \{ V_m(l) - V_m(s) \} \frac{dP}{dT}$$

$d_s > d_l \Rightarrow V_m(s) < V_m(l)$; comme $L_f > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$ La droite a une pente positive

Cas général sauf pour eau et bismuth.

Pour l'eau $d_s < d_l \Rightarrow V_m(s) > V_m(l)$ comme $L_f > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$ La droite a une pente

négative.

La glace flotte sur l'eau .

Thermodynamique

Etude de la première installation

Question 1 : $T_3^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_4^\gamma P_1^{1-\gamma} \Rightarrow \tau = \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_4}{T_3}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$ A.N : $\tau = 5.65$

Valeur trop élevée pour le cahier des charges.

Question 2 : 2.a) $w_{ic} = c_p(T_2 - T_1)$ avec $T_2 = T_1 \tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 382,2 \text{ K}$

$\Rightarrow w_{ic} = c_p T_1 (\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1) = 149,2 \text{ kJ/kg}$

2.b) $w_{it} = c_p(T_4 - T_3) = -130 \text{ kJ/kg}$

2.c) $w_m = w_{ic} + w_{it} = 19,2 \text{ kJ/kg}$

2.d) $q_{41} = c_p(T_1 - T_4) = 30 \text{ kJ/kg}$

$$e = \frac{q_{local}}{w_m} = \frac{30}{19,2} = 1,56$$

Question 3 : $\tau = \left(\frac{T_4}{T_3}\right)^{\frac{k_i}{1-k_i}} = 6,487$ $T_2 = T_1 \tau^{\frac{k_i-1}{k_i}} = 416,26 \text{ K}$

3.a) $w_{ic} = c_p T_1 (\tau^{\frac{k_i-1}{k_i}} - 1) = 183,26 \text{ kJ/kg}$

3.b) $w_{it} = c_p(T_4 - T_3) = -130 \text{ kJ/kg}$

3.c) $w_m = w_{ic} + w_{it} = 53,26 \text{ kJ/kg}$

3.d) $q_{41} = c_p(T_1 - T_4) = 30 \text{ kJ/kg}$

$$e = \frac{30}{53,26} = 0,563$$

Question 4 : $\Delta s = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - r \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = c_p \left(\frac{k_c - 1}{k_c}\right) \ln \tau - r \ln(\tau)$

$$\Delta s = c_p \left[\frac{k_c - 1}{k_c} - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right] \ln \tau = 46,05 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

Etude de la deuxième installation

Question 5 : $\Delta T = T_5 - T_1 \Rightarrow T_5 = \Delta T + T_1 = 233 + 20 = 253$

Question 6 : Bilan enthalpique dans le régénérateur

$$h_1 + h_4 = h_2 + h_5 \Rightarrow T_1 + T_4 = T_5 + T_2 \Rightarrow \Delta T = T_5 - T_1 = T_4 - T_2$$

Question 7 : 6) $\Rightarrow T_2 = T_4 - \Delta T = 313 \text{ K}$

$$T_5^\gamma P_3^{1-\gamma} = T_6^\gamma P_2^{1-\gamma} \Rightarrow \tau = \frac{P_3}{P_2} = \left(\frac{T_6}{T_5}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \left(\frac{203}{253}\right)^{\frac{1,4}{-0,4}} = 2,16$$

$\tau = 2,16$ valeur qui respecte le cahier des charges.

Question 8 : $T_3^\gamma P_3^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} \Rightarrow T_3 = T_2 \tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

$$\begin{aligned}
 w_{ic} &= c_p (T_3 - T_2) = c_p T_2 (\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1) = 77 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 w_{it} &= c_p (T_6 - T_5) = -50 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 w_m &= w_{ic} + w_{it} = 27 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 q_{61} &= 30 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 e &= \frac{30}{27} = 1,11
 \end{aligned}$$

$$\text{Question 9 : } \tau = \left(\frac{T_6}{T_5} \right)^{\frac{k_t}{1-k_t}} = \left(\frac{203}{253} \right)^{\frac{1,36}{-0,36}} = 2,297$$

$$\begin{aligned}
 w_{ic} &= c_p T_2 (\tau^{\frac{k_c-1}{k_c}} - 1) = 92,116 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 w_{it} &= c_p (T_6 - T_5) = -50 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 w_m &= w_{ic} + w_{it} = 42,16 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 q_{61} &= 30 \text{ kJ.kg}^{-1} \\
 e &= \frac{30}{42,16} = 0,711 \text{ rendement très inférieur}
 \end{aligned}$$

Etude de la troisième installation

$$\begin{aligned}
 \text{Question 10 : } \Delta T &= T_{31} - T_{42} = 20 \\
 T_{11} &= 233 \text{ K } (-40^\circ\text{C}) ; \quad T_{41} = 233 \text{ K } (-70^\circ\text{C}) ; \quad T_{32} = 333 \text{ K } (60^\circ\text{C}) \\
 P_{11} = P_{41} = P_{12} = P_{42} &= 1 \text{ bar} ; \quad P_{21} = P_{31} ; \quad P_{22} = P_{32}
 \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{P_{22}}{P_{12}} = \frac{P_{21}}{P_{11}} ; \quad x = \tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{P_{32}}{P_{42}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Evolutions isentropiques :

$$\begin{aligned}
 T_{21}^\gamma P_{21}^{1-\gamma} &= T_{11}^\gamma P_{11}^{1-\gamma} & T_{12}^\gamma P_{12}^{1-\gamma} &= T_{22}^\gamma P_{22}^{1-\gamma} \\
 T_{31}^\gamma P_{31}^{1-\gamma} &= T_{41}^\gamma P_{41}^{1-\gamma} & T_{42}^\gamma P_{42}^{1-\gamma} &= T_{32}^\gamma P_{32}^{1-\gamma} \\
 T_{31} &= T_{41} \left(\frac{P_{41}}{P_{31}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_{41} \left(\frac{P_{11}}{P_{21}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_{41} \left(\frac{P_{21}}{P_{11}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow T_{31} = x T_{41} \\
 T_{42} &= T_{32} \left(\frac{P_{32}}{P_{42}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{T_{32}}{x}
 \end{aligned}$$

$$\text{En reportant dans l'expression de } \Delta T : \quad \Delta T = x T_{41} - \frac{T_{32}}{x}$$

$$\text{Soit } 20 = x 203 - \frac{333}{x} \Rightarrow x = 1,331 \text{ avec } 1,331 = \tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Ce qui donne un taux de compression $\tau = 2,72$
valeur raisonnable qui respecte le cahier des charges

$$\text{Question 11 : } T_{31} = 203 \times 1,331 = 270,2 \text{ K} ; T_{42} = \frac{333}{1,331} = 250,2 \text{ K} ; T_{31} = 20 + 250,2 = 270,2 \text{ K}$$

$$T_{21} = T_{11} \left(\frac{P_{11}}{P_{21}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = x T_{11} \quad \Rightarrow \quad T_{21} = 1,331 \times 233 = 310,1 \text{ K}$$

Question 12 :

Bilan enthalpique dans l'échangeur commun : $D_{m1} h_{21} + D_{m2} h_{42} = D_{m1} h_{31} + D_{m2} h_{12}$ (a)

Soit $D_{m1} (T_{21} - T_{31}) = D_{m2} (T_{12} - T_{42})$

Question 13 : $D_{m1} = D_{m2} \Rightarrow T_{12} = T_{21} + T_{42} - T_{31} = 310,1 + 250,2 - 270,2 = 290,1 \text{ K}$

$$T_{22} = T_{12} \left(\frac{P_{12}}{P_{22}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = x T_{12} = 290,1 \times 1,331 = 386,1 \text{ K} \quad T_{22} = 386,1 \text{ K}$$

Question 14 :

Tableau récapitulatif des températures (K)

T_{11}	T_{21}	T_{31}	T_{41}	T_{12}	T_{22}	T_{32}	T_{42}
233	310,1	270,2	203	290,1	386,1	333	250,2

$$w_{iC1} = c_p (T_{21} - T_{11}) = 310,1 - 233 = 77,1 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$w_{iC2} = c_p (T_{22} - T_{12}) = 386,1 - 290,1 = 96,0 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$w_{iT1} = c_p (T_{41} - T_{31}) = 203 - 270,2 = -67,2 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$w_{iT2} = c_p (T_{42} - T_{32}) = 250,2 - 333 = -82,8 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$w_{M1} = w_{iC1} + w_{iT1} = 77,1 - 67,2 = 9,9 \text{ kJ.Kg}^{-1}$$

$$w_{M2} = w_{iC2} + w_{iT2} = 96,0 - 82,8 = 13,2 \text{ kJ.Kg}^{-1}$$

$$q_{41-11} = c_p (T_{11} - T_{41}) = 233 - 203 = 30 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$\text{Coefficient d'effet frigorifique : } e = \frac{q_{41-11}}{w_{M1} + w_{M2}} = \frac{30}{23,1} = 1,3$$

Question 15 :

L'énoncé ne le spécifie pas, mais on suppose le pincement ΔT inchangé.

$$T_{31} = T_{41} \left(\frac{P_{41}}{P_{31}} \right)^{\frac{1-k_f}{k_f}} \Rightarrow T_{31} = y T_{41}$$

$$T_{42} = T_{32} \left(\frac{P_{32}}{P_{42}} \right)^{\frac{1-k_f}{k_f}} = \frac{T_{32}}{y}$$

$$\Delta T = y T_{41} - \frac{T_{32}}{y} \Rightarrow 20 = 203 y - \frac{333}{y} \Rightarrow y = x = 1,333$$

On en déduit le taux de compression $1,333 = \tau^{\frac{k_f-1}{k_f}} \Rightarrow \tau = 2,96$

Il est nécessaire d'avoir un taux de compression à cause de l'irréversibilité due aux frottements.

Question 16 :

On peut déjà remarquer que T_{31} , T_{42} gardent les mêmes valeurs que dans la question 10.

Ceci a pour conséquence que

$$w_{iT1} = c_p (T_{41} - T_{31}) = 203 - 270,2 = -67,2 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad \text{inchangé}$$

$$w_{iT2} = c_p (T_{42} - T_{32}) = 250,2 - 333 = -82,8 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad \text{inchangé}$$

$$T_{21} = T_{11} \left(\frac{P_{11}}{P_{21}} \right)^{\frac{1-k_c}{k_c}} = T_{11} \left(\frac{1}{\tau} \right)^{\frac{1-k_c}{k_c}} \Rightarrow T_{21} = T_{11} 2,96^{\frac{0,45}{1,45}} = 1,400 T_{11} \Rightarrow T_{21} = 326,2 \text{ K}$$

$$w_{iC1} = c_p (T_{21} - T_{11}) = 326,2 - 233 = 93,2 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$T_{12} = 326,2 + 250,2 - 270,2 = 306,2 \text{ K}$$

$$w_{iC2} = c_p (T_{22} - T_{12}) = 386,1 - 306,2 = 80,0 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$w_{M1} = w_{iC1} + w_{iT1} = 93,2 - 67,2 = 26 \text{ kJ.Kg}^{-1}$$

$$w_{M2} = w_{iC2} + w_{iT2} = 80 - 82,8 = -2,8 \text{ kJ.Kg}^{-1}$$

$$q_{41-11} = c_p (T_{11} - T_{41}) = 233 - 203 = 30 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ inchangé}$$

$$\text{Coefficient d'effet frigorifique : } e = \frac{q_{44-11}}{w_{M1} + w_{M2}} = \frac{30}{23,2} = 1,29$$

Le rendement avec deux étages est bien supérieur à celui avec un étage dont la valeur est donnée question 9.