



EPREUVE DE CHIMIE

Filière : Mathématiques-Physique

| | | | |
|-------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|
| Date : 11/06/2005 | Heure : 8 ^h | Durée de l'épreuve : 2h | Coefficient : 4 |
| Barème/20 | Partie I : 2,5 pts | Partie II : 6,0 pts | Partie III : 7,0 pts |

Cet énoncé comporte 3 pages de texte et un document annexe à rendre avec la copie.
Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.
L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

DEBUT DE L'ENONCE

DONNEES :

Constantes :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1 bar \simeq 1 atm = 760 mmHg

$$\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Données supplémentaires :

Masse molaire atomique du titane : $M_{\text{Ti}} = 47,90 \text{ g.mol}^{-1}$.

Température standard de fusion de Ti^β : $\theta_{\text{fus}}^\circ(\text{Ti}^\beta) = 1670^\circ\text{C}$.

Température standard de fusion de Al : $\theta_{\text{fus}}^\circ(\text{Al}) = 660^\circ\text{C}$.

Grandeurs standard à $T = 298 \text{ K}$.

Enthalpies standard de formation et entropies standard absolues supposées constantes en fonction de T :

| | Ti | TiO ₂ | O ₂ | Al | Al ₂ O ₃ |
|---|------|------------------|----------------|------|--------------------------------|
| $\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ | 0,0 | -942,5 | 0,0 | 0,0 | -1677,0 |
| $S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ | 30,5 | 50,2 | 205,0 | 28,3 | 50,9 |

Partie I - Atomistique :

Le titane est un élément métallique blanc argenté, brillant, de symbole Ti et de numéro atomique $Z=22$, principalement utilisé pour obtenir des alliages légers et résistants.

I-1) Donner la structure électronique du titane aux degrés d'oxydation 0 et +II.

I-2) Indiquer la position du titane dans le tableau périodique. Justifier votre réponse.

I-3) Le titane est-il un élément de transition ? Justifier la réponse.

Tournez la page, S.V.P

Partie II - Cristallographie :

Le titane pur est un métal présentant deux structures cristallographiques différentes :

- **La phase α** est stable à la température ambiante. Elle se caractérise par un réseau hexagonal compact de paramètre de maille $a_\alpha = 2,95 \text{ \AA}$.
 - II-1) Représenter la maille en perspective.
 - II-2) Donner la direction des plans compacts.
 - II-3) Dessiner la projection cotée de la maille sur le plan (002).
 - II-4) Calculer la valeur du rayon r_{Ti^α} de l'atome du titane dans la phase α .
 - II-5) Calculer la valeur du paramètre c_α , sachant que la masse volumique $\rho_{Ti^\alpha} = 4,50 \text{ g.cm}^{-3}$.
- **La phase β** est stable à haute température. Elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille $a_\beta = 3,32 \text{ \AA}$.
 - II-6) Décrire cette maille.
 - II-7) Déterminer :
 - a) La coordinence.
 - b) Le nombre de sites tétraédriques.
 - II-8) Représenter la projection de la maille sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) et localiser les centres de gravités des sites tétraédriques correspondants.
 - II-9) Calculer le rayon r_{Ti^β} de l'atome du titane dans la phase β . Comparer la valeur trouvée avec celle de la question II-4) « r_{Ti^α} ». Conclure.
 - II-10) Calculer la masse volumique ρ_{Ti^β} en (g.cm^{-3}) .

Partie III- Diagramme unaire :

La variation de la pression de vapeur du titane solide dans la phase β , en fonction de la température, est donnée par la relation :

$$\log_{10}(P) = 10,20 - \frac{24275}{T} \quad \text{valable de 1150 K à 2005 K}$$

Celle du titane liquide, par la relation :

$$\log_{10}(P) = 9,12 - \frac{22110}{T} \quad \text{valable du point triple au point d'ébullition standard.}$$

Dans les expressions ci-dessus, les températures sont exprimées en **kelvin** et les pressions en **mmHg**.

On supposera que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés et que la pression intervient peu sur les équilibres entre les phases condensées.

- III-1) Déterminer sous quelle pression et à quelle température, le titane liquide, le titane gaz et le titane β solide sont en équilibre.
- III-2) Calculer à la température du point triple, les enthalpies de sublimation, de vaporisation et de fusion du titane.
- III-3) Calculer la température d'ébullition standard du titane.

III-4) Tracer le diagramme de phases du titane. On prendra une échelle logarithmique « \log_{10} » pour la pression). (Document annexe qui est à rendre avec la copie)

a) Indexer tous les domaines et les branches des courbes.

b) D'après ce diagramme, le titane liquide est-il plus dense ou moins dense que la forme solide β ? Justifier votre réponse.

III-5) Considérons la transformation $Ti_{(sd)}^{\beta} \rightleftharpoons Ti_{(liq)}$.

a) Peut-on choisir à la fois la température et la pression pour cet équilibre ? Justifier votre réponse.

b) En comparant les masses volumiques, prévoir comment se déplace l'équilibre si on augmente la pression à température constante.

Partie IV- Diagramme d'Ellingham :

IV-1) Considérons le couple $TiO_{2(sd)}/Ti_{(sd)}$.

Ecrire l'équation-bilan (1) d'obtention de l'oxyde en partant du réducteur, on faisant intervenir une mole de dioxygène.

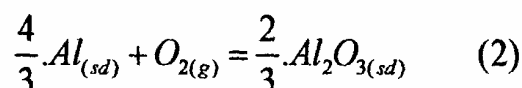
IV-2) Rappeler les approximations d'Ellingham.

IV-3) Dans ces hypothèses et pour $T < 1500K$, exprimer $\Delta_r G_1^0(T)$ pour la réaction d'équation-bilan (1). On admettra que le métal et l'oxyde de titane sont solides dans ces conditions.

IV-4) A P_{O_2} donnée, on définit les droites d'équation $y = R \times T \times \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$ où P^0 est une

pression de référence. La courbe $\Delta_r G_1^0 = f(T)$ permet de définir trois zones : $y = \Delta_r G_1^0$, $y > \Delta_r G_1^0$, et $y < \Delta_r G_1^0$. Définir pour chacune de ces trois zones la nature des systèmes Ti-TiO₂ pouvant exister (on justifiera soigneusement la réponse en précisant en particulier s'il s'agit de zones d'existence exclusive ou de coexistence d'espèces)

IV-5) Le diagramme d'Ellingham de l'aluminium correspondant à la réaction d'équation-bilan (2) :



est résumé par les deux relations suivantes :

$$\Delta_r G_2^0 = -1118 + 0,209 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \text{pour } T \leq 933K.$$

$$\Delta_r G_2^0 = -1132 + 0,224 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \text{pour } T \geq 933K.$$

IV-5-a) A quel phénomène physique correspond la température $T = 933 K$?

IV-5-b) Tracer *schématiquement* sur votre copie les diagrammes d'Ellingham de l'aluminium et du titane entre $300K \leq T \leq 1500K$.

IV-5-c) Montrer qu'il est possible d'obtenir le titane en réduisant TiO₂ par l'aluminium et indiquer les conditions d'obtention.

FIN DE L'ENONCE

FIN DE L'EPREUVE