

**Filière : MP**



**Partie I : Atomistique (5pts/40) :**

	détails	total
I-1)		
${}_{22}\text{Ti} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	1 pt	2 pts
${}_{22}\text{Ti}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^2$	1 pt	
I-2)		
Le titane appartient à :		
La 4 <sup>ème</sup> ligne car le nombre quantique principal le plus grand est $n=4$ .	1 pt	2 pts
La 4 <sup>ème</sup> colonne car le nombre d'électrons de valences est 4.	1 pt	
I-3)		
Le titane est un élément de transition car l'orbital « d » n'est pas saturé.	1 pt	1 pt

**Partie II : Cristallographie (12pts/40)**

	détails	total		
II-1)				
	<i>Ou bien</i>		1 pt	1 pt
II-2) Les plans compacts sont perpendiculaires à l'axe C <i>ou bien</i> l'axe (Oz).	0,5 pt	0,5 pt		
II-3)				
<p>projection sur le plan (002)</p>	<i>Ou bien</i>		1,5 pt	1,5 pt
II-4)				
Dans une maille h.c., les atomes sont tangents suivant l'arête « a » :				
$a_a = 2 \times r_a \Rightarrow r_a = \frac{a_a}{2}$	0,5 pt	1 pt		
Application numérique :	0,5 pt			
$r_a = \frac{2,95}{2} = 1,48 \text{ \AA}$				

II-5)		détails	total	
Par définition, la masse volumique s'écrit :				
$\rho_{Ti^a} = \frac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times V_{maille}}$		0,5 pt	2 pts	
$V_{maille} = 3 \times a_\alpha^2 \times c \times \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$	<b>Ou bien</b>	$V_{maille} = a_\alpha^2 \times c \times \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$		0,5 pt
$V_{maille} = 3 \times a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \frac{\sqrt{3}}{2}$		$V_{maille} = a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \frac{\sqrt{3}}{2}$		
$c_\alpha = \frac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times 3 \times a_\alpha^2 \times \rho_{Ti^a} \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$	<b>Ou bien</b>	$c_\alpha = \frac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times a_\alpha^2 \times \rho_{Ti^a} \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$		0,5 pt
$n_{atom}(Ti) = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$		$n_{atom}(Ti) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$		
<b>Application numérique :</b> $c_\alpha = \frac{6 \times 47,90}{6,023 \times 10^{23} \times 3 \times (2,95 \times 10^{-8})^2 \times 4,5 \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$ $c_\alpha = 4,69 \times 10^{-8} cm$		<b>Application numérique :</b> $c_\alpha = \frac{2 \times 47,90}{6,023 \times 10^{23} \times (2,95 \times 10^{-8})^2 \times 4,5 \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$ $c_\alpha = 4,69 \times 10^{-8} cm$	0,5 pt	
II-6)				
Un atome sur chaque sommet et centre d'un cube.		0,5 pt	0,5 pt	
II-7-a)				
Chaque atome est entouré de huit voisins : coordinence=8.		0,5 pt	0,5 pt	
II-7-b)				
Sur chaque face on peut compter quatre sites (T) déformés.				
nombre de site(T) = $6 \times \frac{1}{2} \times 4 = 12$ sites (T)		1 pt	1 pt	
II-8)				
		1,5 pt	1,5 pt	
II-9)				
Dans une maille cubique centrée les atomes sont tangents suivant la grande diagonale :				
$a_\beta \times \sqrt{3} = 4 \times r_{Ti^b} \Rightarrow r_{Ti^b} = \frac{a_\beta \times \sqrt{3}}{4}$		0,5 pt	1,5 pt	
<b>Application numérique :</b> $r_{Ti^b} = \frac{3,32 \times \sqrt{3}}{4} = 1,44 \text{ \AA}$		0,5 pt		
$r_{Ti^a} > r_{Ti^b}$ On constate que le rayon atomique n'est pas une valeur constante, il dépend de l'environnement des atomes.		0,5 pt		

II-10)		
$\rho_{Ti^{\beta}} = \frac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times a_{\beta}^3}$	0,5 pt	
Application numérique :		
$n_{atom}(Ti) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$	0,5 pt	1 pt
$\rho_{Ti^{\beta}} = \frac{2 \times 19,90}{6,023 \times 10^{23} \times (3,32 \times 10^{-8})^3} = 4,35 \text{ g.cm}^{-3}$		

### Partie III : Diagramme unaire (14pts/40)

III-1)	détails	total
Au point triple, on écrit l'égalité des pressions de vapeur de $Ti^{\beta}$ et du titane liquide :		
$10,20 - \frac{24275}{T_{pt}} = 9,12 - \frac{22110}{T_{pt}}$	0,5 pt	
$T_{pt} = \frac{(24275 - 22110)}{10,20 - 9,12} = 2005K$		1 pt
$\log_{10}(P_{pt}) = 9,12 - \frac{22110}{T_{pt}} = 9,12 - \frac{22110}{2005} = -1,91$	0,5 pt	
$P_{pt} = 10^{-1,91} = 0,012 \text{ mmHg}$		

III-2)	détails	total
<p>La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide-vapeur est :</p> $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \times (v^{\text{gaz}} - v^{\text{liq}})}$ <p>Hypothèses :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Delta_{\text{vap}}H = \text{cte}</math></li> <li>• <math>v^{\text{gaz}} \gg v^{\text{liq}} \Rightarrow v^{\text{gaz}} - v^{\text{liq}} \approx v^{\text{gaz}}</math></li> <li>• Gaz parfait : <math>v^{\text{gaz}} = \frac{R \times T}{P}</math></li> </ul> $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \times T^2} \times P$ $\left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \times \frac{dT}{T^2}$ $\frac{d(\text{Ln}(P))}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \times T^2} \quad (*)$ <p>Or <math>\text{Ln}(P) = \text{Ln}(10) \times \left(10,20 - \frac{24275}{T}\right)</math></p> <p>En dérivant par rapport à T, on obtient : <math>\frac{d(\text{Ln}(P))}{dT} = \text{Ln}(10) \times \left(\frac{24275}{T^2}\right) \quad (**)</math></p> <p>Par identification des deux relations (*) et (**):</p> $\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} = \text{Ln}(10) \times 24275$ $\Delta_{\text{vap}}H = \text{Ln}(10) \times 24275 \times R$	1 pt	4 pts
<p><b>Application numérique :</b></p> $\Delta_{\text{vap}}H = \text{Ln}(10) \times 24275 \times 8,314 = 464713,14 \text{ J.mol}^{-1}$	0,5 pt	
<p>De même pour la sublimation :</p> $\frac{d(\text{Ln}(P))}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R \times T^2} \quad (***)$ <p>Or</p> $\text{Ln}(P) = \text{Ln}(10) \times \left(9,21 - \frac{22110}{T}\right)$ <p>En dérivant par rapport à T, on obtient :</p> $\frac{d(\text{Ln}(P))}{dT} = \text{Ln}(10) \times \left(\frac{22110}{T^2}\right) \quad (***)$ <p>Par identification des deux relations (***) et (***) :</p> $\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} = \text{Ln}(10) \times 22110$ $\Delta_{\text{sub}}H = \text{Ln}(10) \times 22110 \times R$	1 pt	
<p><b>Application numérique :</b></p> $\Delta_{\text{sub}}H = \text{Ln}(10) \times 22110 \times 8,314 = 423267,04 \text{ J.mol}^{-1}$	0,5 pt	
<p>A la température du point triple : <math>\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{vap}}H</math></p>	0,5 pt	
<p><b>Application numérique :</b></p> $\Delta_{\text{fus}}H = 464713,14 - 423267,04 = 41446,10 \text{ J.mol}^{-1}$	0,5 pt	

III-3)

La température d'ébullition standard est obtenue pour  $P=760$  mmHg.

$$\log_{10}(760) = 9,12 - \frac{22110}{T_{vap}^0}$$

$$T_{vap}^0 = \frac{-22110}{(\log_{10}(760) - 9,12)} \approx 3544K$$

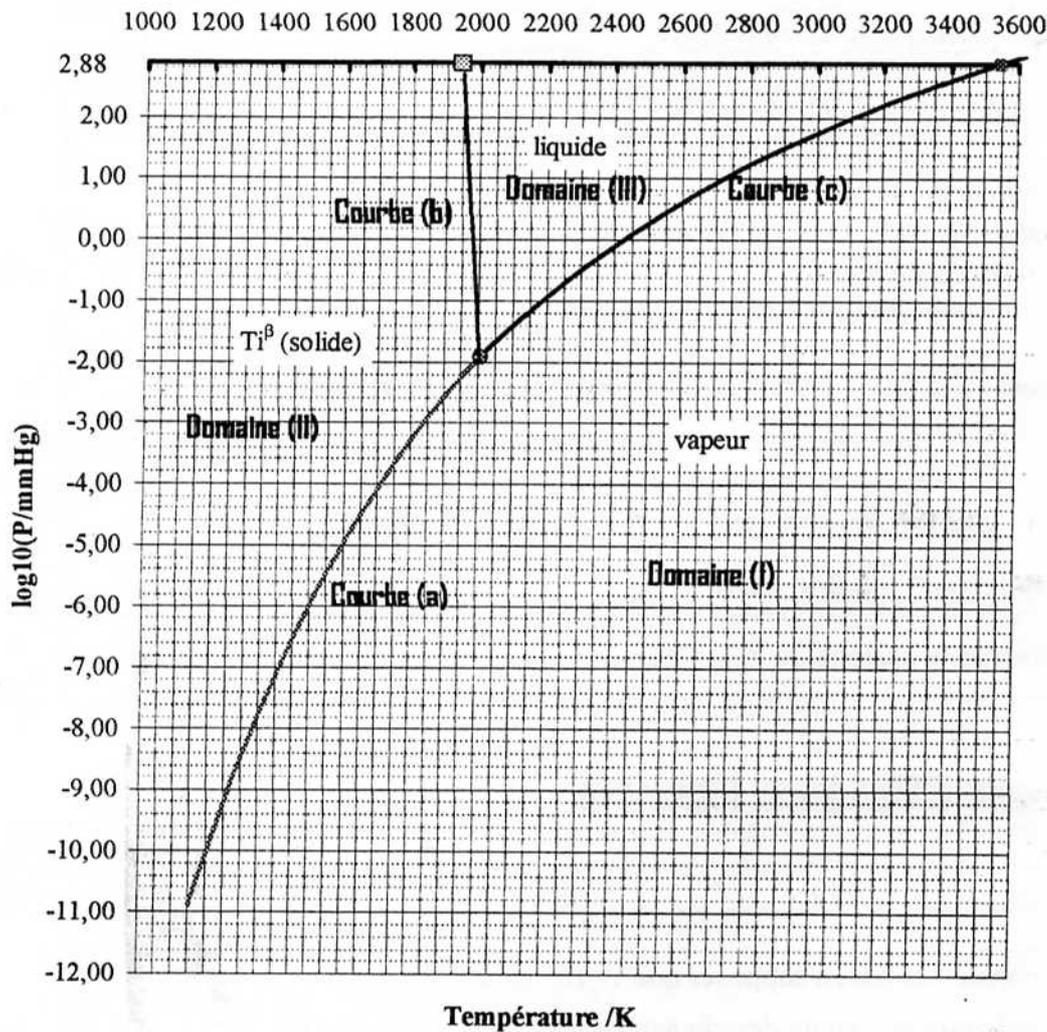
détails

total

1 pt

1 pt

III-4)



Courbe (a)  
0,5 pt  
Courbe (b)  
0,5 pt  
Courbe (c)  
0,5 pt

1,5 pt

La courbe de fusion passe par le point triple et la le point donnant la température de fusion standard ( $T_{fus}^0(Ti) = 1670 + 273 = 1943K$ )

III-4-a)

Courbe (a) : sublimation

0,25 pt

Courbe (b) : fusion

0,25 pt

Courbe (c) : vaporisation

0,25 pt

Domaine (I) : vapeur

0,25 pt

Domaine (II) :  $Ti^{\beta}$  solide

0,25 pt

Domaine (III) : liquide

0,25 pt

1,5 pt

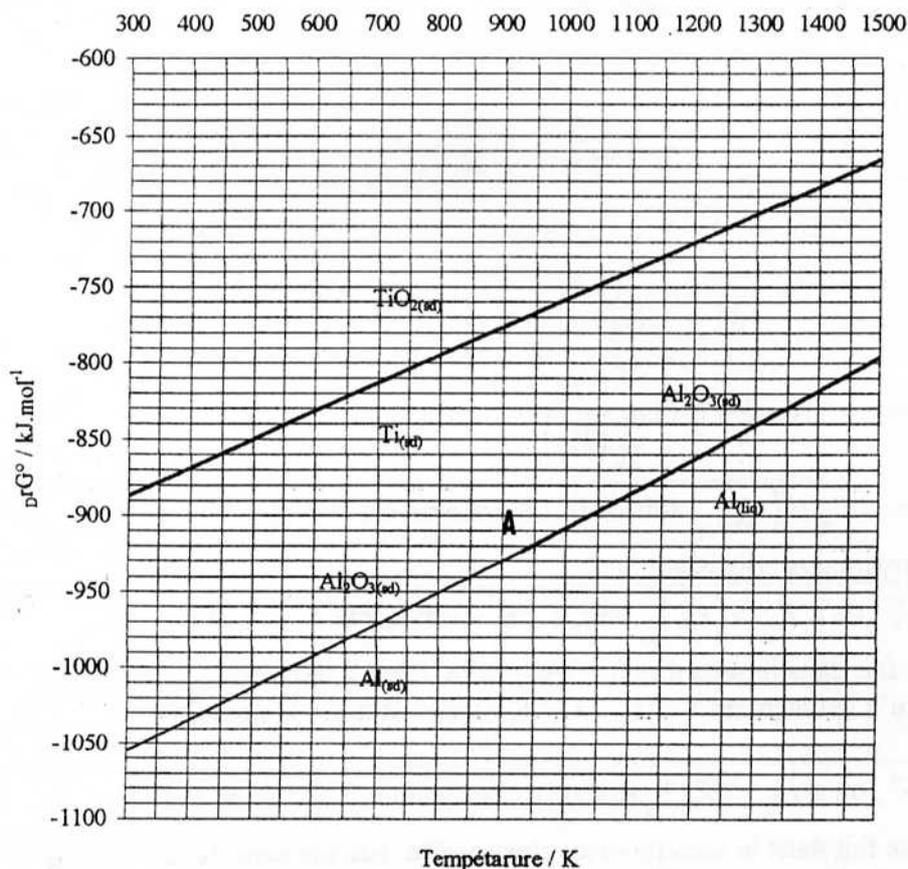
	détails	total
III-4-b) D'après le diagramme la pente de la courbe de fusion est négative. $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{T \times (v^{liq} - v^{sd})} < 0$	0,5 pt	2 pts
Avec $\Delta_{fus}H > 0$ donc $v^{liq} - v^{sd} < 0 \Rightarrow v^{liq} < v^{sd} \Rightarrow \frac{1}{v^{liq}} > \frac{1}{v^{sd}} \Rightarrow \frac{M}{v^{liq}} > \frac{M}{v^{sd}}$ D'où $\rho^{liq} > \rho^{sd}$	0,5 pt	
Le titane liquide est plus dense que le titane $\beta$ solide.	1 pt	
III-5-a) D'après la règle des phases on a : $\varpi = C + 2 - \varphi - k - r$	0,25 pt	1 pt
Avec C est le nombre de constituants : 1 $\varphi$ est le nombre de phases : 2 k est le nombre d'équilibres chimiques : 0 r est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur : 0 $\varpi = 1 + 2 - 2 - 0 - 0 = 1$	0,25 pt	
Non, on ne peut pas choisir à la fois T et P, car on a le droit de choisir une seule variable intensive.	0,5 pt	
III-5-b) Comme $\frac{\partial A}{\partial P} = -\Delta_r v$ (A : affinité chimique) et d'après la question II-4-b) on a : $\rho^{liq} > \rho^{sd} \Rightarrow v^{liq} < v^{sd} \Rightarrow v^{liq} - v^{sd} < 0 \Rightarrow \Delta_r v < 0$	1 pt	2 pts
$\frac{\partial A}{\partial P} = -\Delta_r v > 0 \Rightarrow$ on favorise le passage de $Ti_{(\beta)}$ à $Ti_{(liq)}$	1 pt	

### Partie IV : Diagramme d'Ellingham (9pts/40)

	détails	total
IV-1) $Ti_{(sd)} + O_{2(g)} = TiO_{2(sd)} \quad (1)$	0,5 pt	0,5 pt
IV-2) L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r S_1^0$ sont indépendantes de la température en dehors des changements d'état. $\Delta_r G_1^0$ est une fonction affine de T.	1 pt	1 pt
IV-3) $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \times \Delta_r S_1^0$	0,25 pt	1 pt
D'après la loi de Hess : $\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H_{TiO_2(sd)}^0 - \Delta_f H_{O_2(g)}^0 - \Delta_f H_{Ti(sd)}^0$ <b>Application numérique :</b> $\Delta_r H_1^0 = -942,5 - 0,0 - 0,0 = -942,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,25 pt	
De même, l'entropie standard de réaction est : $\Delta_r S_1^0 = S_{TiO_2(sd)}^0 - S_{O_2(g)}^0 - S_{Ti(sd)}^0$ <b>Application numérique :</b> $\Delta_r S_1^0 = 50,2 - 205,0 - 30,5 = -185,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,25 pt	
On a donc : $\Delta_r G_1^0 = -942,5 + 0,185 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad (\text{Pour } T < 1500 \text{ K})$	0,25 pt	

IV-4)	détails	total	
<p>La constante d'équilibre de la réaction d'équation bilan (1) : <math>K_T^0 = \left( \frac{P^0}{P_{O_2}} \right)_{eq}</math></p> <p>On a : <math>\Delta_r G_1^0 = -R \times T \times \text{Ln}(K_T^0)</math></p> <p>D'où : <math>\Delta_r G_1^0 = -R \times T \times \text{Ln} \left( \frac{P^0}{P_{O_2}} \right)_{eq}</math></p> <p>Considérons la droite <math>y = R \times T \times \text{Ln} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right)</math></p> <p>L'affinité chimique du système : <math>A = R \times T \times \text{Ln} \left( \frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})_{eq}} \right)</math></p>		3 pts	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sur la droite <math>y = \Delta_r G_1^0</math>, on a <math>P_{O_2} = (P_{O_2})_{eq}</math> soit <math>A=0</math>. Le système est donc à l'équilibre et les trois constituants coexistent.</li> </ul>	1 pt		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dans le domaine <math>y &gt; \Delta_r G_1^0</math>, on a <math>P_{O_2} &gt; (P_{O_2})_{eq}</math> soit <math>A &gt; 0</math>. Le système n'est pas à l'équilibre et la réaction se fait dans le sens direct, c'est-à-dire, dans le sens de production de <math>TiO_{2(sd)}</math> jusqu'à épuisement de <math>Ti_{(sd)}</math>. Ce domaine est donc le domaine d'existence de <math>TiO_{2(sd)}</math>.</li> </ul>	1 pt		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dans le domaine <math>y &lt; \Delta_r G_1^0</math>, on a <math>P_{O_2} &lt; (P_{O_2})_{eq}</math> soit <math>A &lt; 0</math>. Le système n'est donc pas à l'équilibre et la réaction se fait dans le sens inverse, c'est-à-dire, dans le sens de la production de <math>Ti_{(sd)}</math> jusqu'à épuisement de <math>TiO_{2(sd)}</math>. Ce domaine est le domaine d'existence de <math>Ti_{(sd)}</math>.</li> </ul>	1 pt		
IV-5-a)			
La température $T=933K$ est la température de fusion de l'aluminium. A cette température il y a changement de pente de la courbe correspondante à $\Delta_r G_2^0$ .	0,5 pt	0,5 pt	

IV-5-b)



Echelle et unités  
0,25 pt

Point A à 923K :  
0,25 pt

Branches des courbes  
3×0,25 pt (0,75 pt)

Indexation  
3×0,25 pt (0,75 pt)

2 pts

IV-5-c)

On constate sur le digramme que les domaines du  $TiO_2$  et de  $Al$  sont disjoints. Cela signifie que  $TiO_2$  et  $Al$  ne peuvent pas coexister.

Le domaine de l'aluminium étant en dessous de celui de  $TiO_2$ ,  $Al$  joue le rôle de réducteur.

La réaction qui se produit est :  $3.TiO_2 + 2.Al \longrightarrow 3.Ti + 2.Al_2O_3$

Cette réaction est possible sur toute la gamme de température étudiée ici (300K < T < 1500K)

1 pt

1 pt