

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 ^{ème} ligne car le nombre quantique principal le plus grand est $n=4$.	1 pt	2 pts
La 4 ^{ème} 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	
$V_{maille} = 3 \times a_\alpha^2 \times c \times \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$	Ou bien	$V_{maille} = a_\alpha^2 \times c \times \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$		0,5 pt
$V_{maille} = 3 \times a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \frac{\sqrt{3}}{2}$		$V_{maille} = a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \frac{\sqrt{3}}{2}$		
$c_\alpha = \frac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times 3 \times a_\alpha^2 \times \rho_{Ti^a} \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$	Ou bien	$c_\alpha = \frac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times a_\alpha^2 \times \rho_{Ti^a} \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$		0,5 pt
$n_{atom}(Ti) = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$		$n_{atom}(Ti) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$		
Application numérique : $c_\alpha = \frac{6 \times 47,90}{6,023 \times 10^{23} \times 3 \times (2,95 \times 10^{-8})^2 \times 4,5 \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$ $c_\alpha = 4,69 \times 10^{-8} cm$		Application numérique : $c_\alpha = \frac{2 \times 47,90}{6,023 \times 10^{23} \times (2,95 \times 10^{-8})^2 \times 4,5 \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$ $c_\alpha = 4,69 \times 10^{-8} cm$	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)				
<p style="text-align: center;">○ centre de gravité du site (T) ● atome</p>		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	
Application numérique : $r_{Ti^b} = \frac{3,32 \times \sqrt{3}}{4} = 1,44 \text{ \AA}$		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	1 pt
<p>Application numérique :</p> $n_{atom}(Ti) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ $\rho_{Ti^{\beta}} = \frac{2 \times 19,90}{6,023 \times 10^{23} \times (3,32 \times 10^{-8})^3} = 4,35 \text{ g.cm}^{-3}$	0,5 pt	

Partie III : Diagramme unaire (14pts/40)

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

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"> • $\Delta_{\text{vap}}H = \text{cte}$ • $v^{\text{gaz}} \gg v^{\text{liq}} \Rightarrow v^{\text{gaz}} - v^{\text{liq}} \approx v^{\text{gaz}}$ • Gaz parfait : $v^{\text{gaz}} = \frac{R \times T}{P}$ $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \times T^2} \times P$ $\left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \times \frac{dT}{T^2}$ $\frac{d(\text{Ln}(P))}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \times T^2} \quad (*)$ <p>Or $\text{Ln}(P) = \text{Ln}(10) \times \left(10,20 - \frac{24275}{T}\right)$</p> <p>En dérivant par rapport à T, on obtient : $\frac{d(\text{Ln}(P))}{dT} = \text{Ln}(10) \times \left(\frac{24275}{T^2}\right) \quad (**)$</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>Application numérique :</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>Application numérique :</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 : $\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{vap}}H$</p>	0,5 pt	
<p>Application numérique :</p> $\Delta_{\text{fus}}H = 464713,14 - 423267,04 = 41446,10 \text{ J.mol}^{-1}$	0,5 pt	

III-3)	détails	total
<p>La température d'ébullition standard est obtenue pour $P=760$ mmHg.</p> $\log_{10}(760) = 9,12 - \frac{22110}{T_{vap}^0}$ $T_{vap}^0 = \frac{-22110}{(\log_{10}(760) - 9,12)} \approx 3544K$	1 pt	1 pt

III-4)		
<p>La courbe de fusion passe par le point triple et la le point donnant la température de fusion standard ($T_{fus}^0(Ti) = 1670 + 273 = 1943K$)</p>	<p>Courbe (a) 0,5 pt Courbe (b) 0,5 pt Courbe (c) 0,5 pt</p>	1,5 pt

III-4-a)		
Courbe (a) : sublimation	0,25 pt	1,5 pt
Courbe (b) : fusion	0,25 pt	
Courbe (c) : vaporisation	0,25 pt	
Domaine (I) : vapeur	0,25 pt	
Domaine (II) : Ti^B solide	0,25 pt	
Domaine (III) : liquide	0,25 pt	

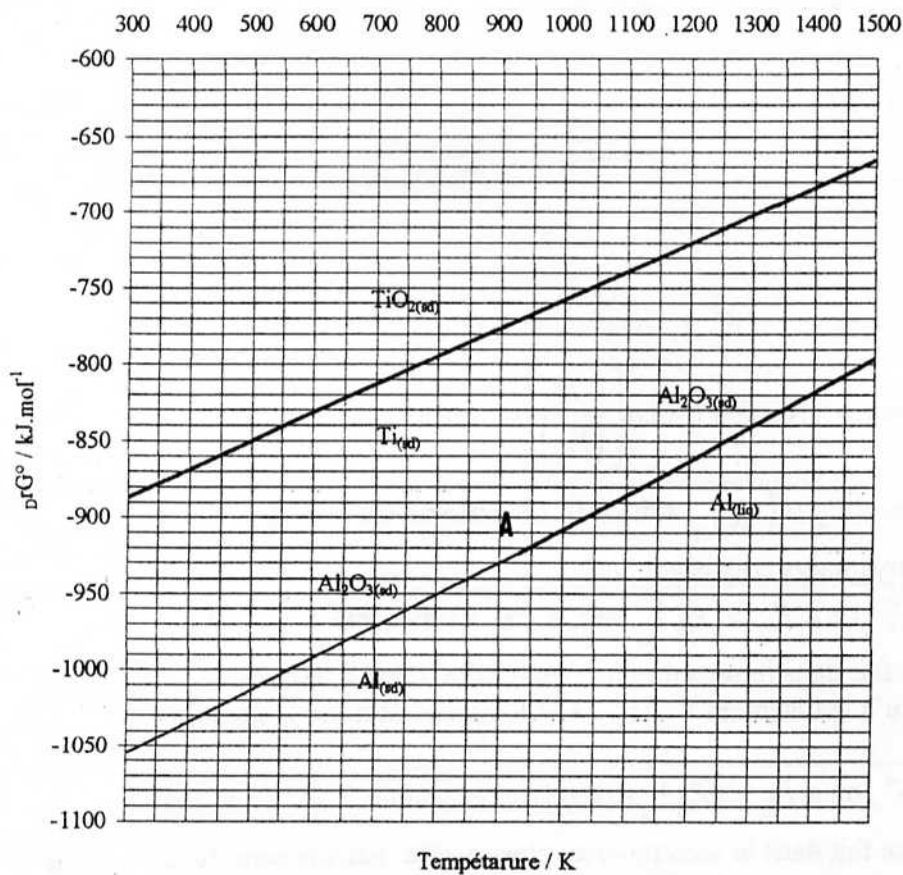
	détails	total
III-4-b)		
D'après le diagramme la pente de la courbe de fusion est négative. $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{T \times (v^{liq} - v^{sd})} < 0$	0,5 pt	2 pts
Avec $\Delta_{fus}H > 0$ donc $v^{liq} - v^{sd} < 0 \Rightarrow v^{liq} < v^{sd} \Rightarrow \frac{1}{v^{liq}} > \frac{1}{v^{sd}} \Rightarrow \frac{M}{v^{liq}} > \frac{M}{v^{sd}}$ D'où $\rho^{liq} > \rho^{sd}$	0,5 pt	
Le titane liquide est plus dense que le titane β 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 φ 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 : $\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H_{TiO_2(sd)}^0 - \Delta_f H_{O_2(g)}^0 - \Delta_f H_{Ti(sd)}^0$	0,25 pt	
Application numérique : $\Delta_r H_1^0 = -942,5 - 0,0 - 0,0 = -942,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$		
De même, l'entropie standard de réaction est : $\Delta_r S_1^0 = S_{TiO_2(sd)}^0 - S_{O_2(g)}^0 - S_{Ti(sd)}^0$	0,25 pt	
Application numérique : $\Delta_r S_1^0 = 50,2 - 205,0 - 30,5 = -185,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		
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) : $K_T^0 = \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right)_{eq}$</p> <p>On a : $\Delta_r G_1^0 = -R \times T \times \text{Ln}(K_T^0)$</p> <p>D'où : $\Delta_r G_1^0 = -R \times T \times \text{Ln} \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right)_{eq}$</p> <p>Considérons la droite $y = R \times T \times \text{Ln} \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)$</p> <p>L'affinité chimique du système : $A = R \times T \times \text{Ln} \left(\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})_{eq}} \right)$</p>		3 pts	
<ul style="list-style-type: none"> • Sur la droite $y = \Delta_r G_1^0$, on a $P_{O_2} = (P_{O_2})_{eq}$ soit $A=0$. Le système est donc à l'équilibre et les trois constituants coexistent. 	1 pt		
<ul style="list-style-type: none"> • Dans le domaine $y > \Delta_r G_1^0$, on a $P_{O_2} > (P_{O_2})_{eq}$ soit $A > 0$. 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 $TiO_{2(sd)}$ jusqu'à épuisement de $Ti_{(sd)}$. Ce domaine est donc le domaine d'existence de $TiO_{2(sd)}$. 	1 pt		
<ul style="list-style-type: none"> • Dans le domaine $y < \Delta_r G_1^0$, on a $P_{O_2} < (P_{O_2})_{eq}$ soit $A < 0$. 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 $Ti_{(sd)}$ jusqu'à épuisement de $TiO_{2(sd)}$. Ce domaine est le domaine d'existence de $Ti_{(sd)}$. 	1 pt		
IV-5-a)			
<p>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 $\Delta_r G_2^0$.</p>	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