

Correction de l'épreuve de chimie filière TSI/MP

Concours CNC session 2013

EL FILALI SAID

CPGE BENI MELLAL

MAROC

= elfilalisaid@yahoo.fr =

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU TITANE

1 ère Partie : Propriétés atomiques et cristallines

1.1 L'élément titane

1-1-1- Isotopes : Des éléments chimiques possédant le même nombre de protons (Z) et différent par le nombre de neutrons ($N=A-Z$)

1-1-2- La configuration électronique du ${}_{22}\text{Ti}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

► Le titane appartient au groupe 4 puisque le nombre total des électrons de valence est $2+2=4$

1-1-3- La différence d'énergie :

Sachant que :

► ${}_{22}\text{Ti}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

► ${}_{22}\text{Ti}^*$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$

1-1-3-1- On a :

$$E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti}) = 4E_{3d}(\text{Ti}^*) - 2[E_{3d}(\text{Ti}) + E_{4s}(\text{Ti})]$$

1-1-3-2- A.N

$$E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti}) = 7,38 \text{ eV}$$

Puisque $E(\text{Ti}^*) > E(\text{Ti})$ alors la configuration Ti est moins énergétique et représente celle de l'état fondamental.

1-1-4- les ions que peut donner le titane :

► L'ion Ti^{2+} par perte des électrons de 4s.

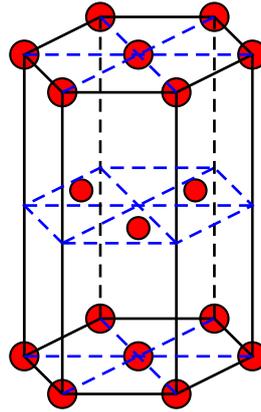
► L'ion Ti^{4+} par perte des électrons de 4s et 3d.

1.2 Aspects cristallographique de quelques composés du titane

1-2-1- Le titane et son oxyde

1-2-1-1- Variété allotropique : Des structures différentes d'un même élément chimique suivant la température.

1-2-1-2- Représentation de la maille hexagonale compacte :



1-2-1-3- Puisque l'empilement est compact alors

$$c = 1,63a \xrightarrow{\text{A.N}} c = 0,481 \text{ nm}$$

1-2-1-4- La compacité :

- ▶ Nombre de motifs par maille triple : $N = 3 + 2 \times 1/2 + 12 \times 1/6 \Rightarrow N = 6$
- ▶ Volume de la maille $V = 3a^2c \sin 120$
- ▶ Volume d'un atome $V_a = \frac{4}{3}\pi r^3$
- ▶ le rayon d'un atome $r = a/2$

Ce qui donne comme valeur

$$C = \frac{6V_a}{3a^2c \sin 120} \xrightarrow{\text{A.N}} C = 0,74$$

1-2-1-5- Passivation du métal :

On rappelle que

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

donc :

- ▶ Pour le titane :

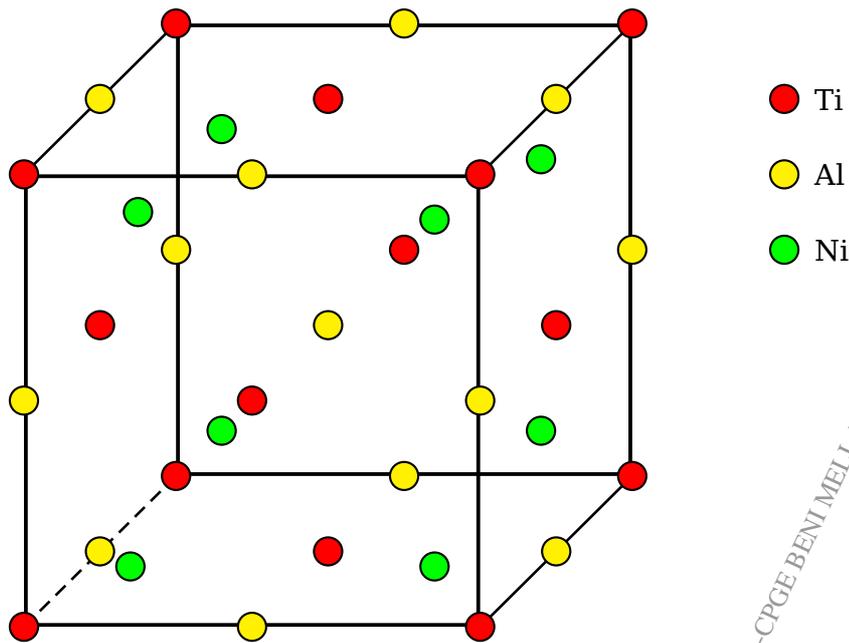
$$V_m(\text{Ti}) = \frac{M(\text{Ti})}{\rho(\text{Ti})} \xrightarrow{\text{A.N}} V_m(\text{Ti}) = 1,064.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

- ▶ Pour l'oxyde de titane :

$$V_m(\text{TiO}_2) = \frac{M(\text{TiO}_2)}{\rho(\text{TiO}_2)} \xrightarrow{\text{A.N}} V_m(\text{TiO}_2) = 1,876.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Comme $V_m(\text{TiO}_2) > V_m(\text{Ti})$ donc le titane est passivé

1-2-2- Structure d'un alliage de titane $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$



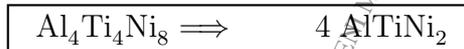
1-2-2-1- La formule chimique de l'alliage :

► $N(\text{Ti}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

► $N(\text{Al}) = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$

► $N(\text{Ni}) = 8$

Donc la formule



C'est à dire la maille contient 4 motifs chimiques AlTiNi_2

1-2-2-2- Calcul de :

► Compacité :

$$C = \frac{4 \times 4\pi(r_{\text{Al}}^3 + r_{\text{Ti}}^3 + 2r_{\text{Ni}}^3)}{3a^3} \xrightarrow{\text{A.N}} C = 0,81$$

► La masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4(M(\text{Ti}) + M(\text{Al}) + 2M(\text{Ni}))}{N_A a^3} \xrightarrow{\text{A.N}} \rho = 6252,47 \text{ kg.m}^{-3}$$

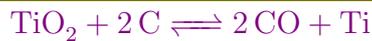
1-2-2-3- L'alliage du titane est plus compacte et moins dense qu'un acier courant ce qui lui permet une utilisation dans l'aéronautique

2 ème Partie : Métallurgie extractive du titane

2.1- L'approximation d'ELLINGHAM consiste à considérer $\Delta_r H^\circ$ constante en fonction de la température autrement dit considérer $\Delta_r C_p^\circ \rightarrow 0$ ce qui donne aussi $\Delta_r S^\circ$ constante

2.2-

2.2.1- L'équation de la réaction de réduction par le carbone



2.2.2- Détermination de la valeur de la température d'inversion T_i c'est à dire la température qui change le signe de $\Delta_r G^\circ$

On a dans l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

► L'enthalpie standard :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{TiO}_2) \xrightarrow{\text{A.N.}} \Delta_r H^\circ = 724 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

► L'entropie standard :

$$\Delta_r S^\circ = [2S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{Ti})] - [S^\circ(\text{TiO}_2) + 2S^\circ(\text{C})] \xrightarrow{\text{A.N.}} \Delta_r S^\circ = 364 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Donc la température d'inversion $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ donc

$$T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \xrightarrow{\text{A.N.}} T_i = 1988 \text{ K}$$

Remarque : Cette température T_i est supérieure à $T_F(T_i)$ c'est à dire il faut refaire le calcul et tenir compte du changement d'état de Ti mais les valeurs numériques des chaleurs latentes de fusion de Ti ne figure pas dans les données.

La réduction est possible si

$$\Delta_r G^\circ < 0 \implies T > T_i$$

2.3- Carbochloration

2.3.1- Calcul de la constante d'équilibre à 1200K de la réaction (3) :

Pour cela calculons à 1200K :

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_f H^\circ(\text{TiCl}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{TiO}_2) \xrightarrow{\text{A.N.}} \Delta_r H^\circ_3 = 182 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_3 = [S^\circ(\text{O}_2) + S^\circ(\text{TiCl}_4)] - [S^\circ(\text{TiO}_2) + 2S^\circ(\text{Cl}_2)] \xrightarrow{\text{A.N.}} \Delta_r S^\circ_3 = 63,5 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_3(1200\text{K}) = 182000 - 63,5 \times 1200 \xrightarrow{\text{A.N.}} \Delta_r G^\circ(1200\text{K}) = 105800 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K_3(1200\text{K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(1200\text{K})}{RT}} \xrightarrow{\text{A.N.}} K_3(1200\text{K}) = 2,48.10^{-5}$$

► La quantité de $\text{TiCl}_{4(g)}$ formée dans un réacteur fermé porté à 1200K :

| | | | | | | | |
|-----------------|---------------------|---|---------------------|----------------------|-------------------|---|----------------------|
| | $\text{TiO}_{2(s)}$ | + | $2\text{Cl}_{2(g)}$ | \rightleftharpoons | $\text{O}_{2(g)}$ | + | $\text{TiCl}_{4(g)}$ |
| t=0 | | | 10 | | 0 | | 0 |
| t _{eq} | / | | 10 - 2x | | x | | x |

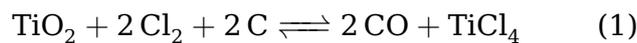
Remarquons que le nombre totale à l'équilibre est $n_T = 10 \text{ mol}$ On a :

$$K_3 = \frac{P(\text{O}_2(\text{g})) \times P(\text{TiCl}_4(\text{g}))}{P^2(\text{Cl}_2(\text{g}))} \implies K_3 = \frac{x^2}{(10 - 2x)^2}$$

Ce qui donne

$$x = 0,0493 \implies \rho_3 = \frac{2x}{10} \simeq 1\%$$

2.3.2- Montrons que l'équilibre (1) est favorisé dans le sens direct quelque soit la température.



On a $\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T \Delta_r S^\circ_1$ avec

- L'enthalpie de la réaction :

$$\Delta_r H^\circ_1 = [2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) + \Delta_f H^\circ(\text{TiCl}_4)] - [\Delta_f H^\circ(\text{TiO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{C})]$$

A.N :

$$\Delta_r H^\circ_1 = -39 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- L'entropie de la réaction :

$$\Delta_r S^\circ_1 = [2S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{TiCl}_4)] - [S^\circ(\text{TiO}_2) + 2S^\circ(\text{Cl}_2) + 2S^\circ(\text{C})]$$

A.N :

$$\Delta_r S^\circ_1 = 242,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- l'enthalpie libre de la réaction

$$\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T \Delta_r S^\circ_1 \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r G^\circ_1 = -(39000 + 242,3T) < 0$$

Puisque $\Delta_r G^\circ_1$ est toujours négative alors la réaction est toujours favorisée dans le sens direct.

2.3.3- On utilise une température intermédiaire en métallurgie afin d'obtenir TiCl_4 sous forme métallique.

2.3.4- On sépare le chlorure de titane du mélange réactionnel à la suite de la première étape :

On filtre les gaz, le mélange gazeux est refroidi, récupérer par condensation puisque sa température d'ébullition est environ 136°C

2.3.5- Le rendement de la réaction à 1200K :

Pour cela calculons la valeur de la constante d'équilibre K_1

$$K_1 = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(1200)}{1200R}} \xrightarrow{\text{A.N}} K_1 = 2,26 \cdot 10^{14}$$

- La quantité de matière de $TiCl_4$: Puisque la réaction est totale alors

$$n(TiCl_4) = \frac{n(Cl_2)}{2} \implies n(TiCl_4) = 5 \text{ mol}$$

La réaction est totale donc le rendement $\rho_1 = 100\%$

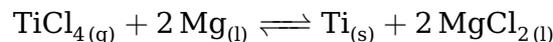
2.3.6- L'effet d'une variation de pression totale, à composition et à température constantes, sur l'équilibre (1) :

Puisque $\Delta\nu_{gaz} = (2 + 1) - (2) = 1 > 0$ donc :

- ▷ L'augmentation de la pression favorise la réaction dans le sens indirect.
- ▷ La diminution de la pression favorise la réaction dans le sens direct.

2.4- Obtention du titane

2.4.1- L'enthalpie libre standard de la réaction (2) à 1200K La réaction (2) est :



▷ L'enthalpie de la réaction (2) :

$$\Delta_r H^\circ_2 = [\Delta_f H^\circ(Ti) + 2\Delta_f H^\circ(MgCl_2)] - [\Delta_f H^\circ(TiCl_4) + 2\Delta_f H^\circ(Mg)]$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = -450,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

▷ L'entropie de la réaction (2) : $\Delta_r S^\circ_2 = [S^\circ(Ti) + 2S^\circ(MgCl_2)] - [S^\circ(TiCl_4) + 2S^\circ(Mg)]$

$$\Delta_r S^\circ_2 = -142,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

▷ L'enthalpie libre de la réaction (2)

$$\Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_2 - T \Delta_r S^\circ_2 \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r G^\circ_2(1200K) = -279.64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2.4.2- La masse de titane obtenue

sachant que $\Delta_r G^\circ_2(1200K) = -171.1 \text{ kJ.mol}^{-1} \implies K_2 = 149.10^{10} \gg 1$ donc la réaction est totale.

Puisque les réactions (1) et (2) sont totales alors :

$$n(TiO_2) = n(TiCl_4) = n(Ti) \implies m(Ti) = \frac{M(Ti) \times m(TiO_2)}{M(TiO_2)}$$

Application numérique

$$m(Ti) \simeq 60 \text{ kg}$$

3 ème Partie : Étude thermodynamique de la corrosion humide du titane

3.1- Attribution des domaines :

| Espèce | TiO ₂ | Ti ₂ O ₃ | Ti ²⁺ | TiO | Ti |
|------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------|-----------|
| n.o | IV | III | II | II | 0 |
| Domaine | C | D | B | E | A |
| | Existence | Existence | Prédominance | Existence | Existence |
| | Passivation | Passivation | Corrosion | Passivation | immunité |

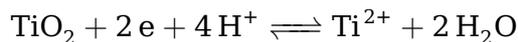
3.2- Voir tableau ci-dessus

3.3- Détermination des potentiels standards E₁^o et E₂^o

On pose $h=[H^+]$

► Le potentiel standard E₁^o :

On a :



Le potentiel de Nerst :

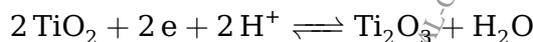
$$E_1 = E_1^o + \frac{0,06}{2} \log \frac{h^4}{C}$$

Donc

$$E_1^o = E^o(TiO_2/Ti^{2+}) = E_1 - \frac{0,06}{2} \log \frac{h^4}{C} \xrightarrow{A.N} E^o(TiO_2/Ti^{2+}) = -0,5 V$$

► Le potentiel standard E₂^o :

On a :



Le potentiel de Nerst :

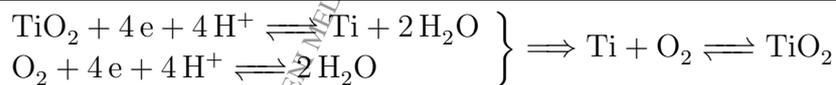
$$E_2 = E_2^o + \frac{0,06}{2} \log h^4$$

Donc

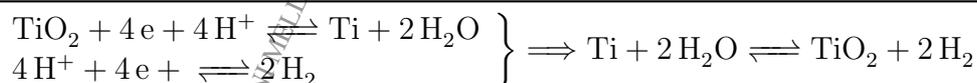
$$E_2^o = E^o(TiO_2/Ti_2O_3) = E_2 - \frac{0,06}{2} \log h^4 \xrightarrow{A.N} E^o(TiO_2/Ti_2O_3) = -0,56 V$$

3.4- Prévion des réactions :

► Lorsqu'une électrode de titane est plongée dans une solution aqueuse acide (pH ≈ 0) aérée :



► Lorsqu'une électrode de titane est plongée dans une solution aqueuse acide (pH ≈ 0) désaérée :



3.5- En milieu aéré ou désaéré on a formation de TiO₂ ce qui favorise la passivation des pièces métalliques.