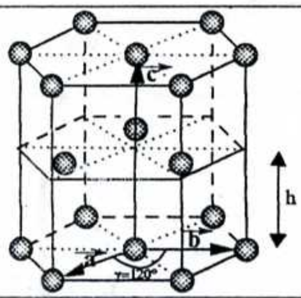
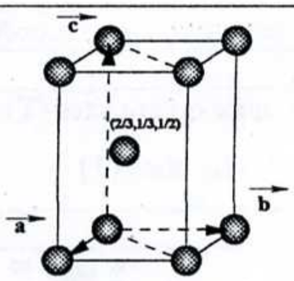
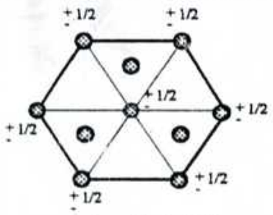
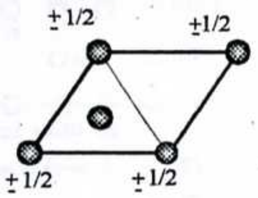
Proposition de corrigée de l'épreuve de chimie

Filière : Technologie

Partie I : Atomistique (5pts/40) :

I-1)	détails	total
${}_{22}Ti$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$	1 pt	2 pts
${}_{22}Ti^{2+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^2$	1 pt	
I-2)		
Le titane appartient à : La 4ème ligne car le nombre quantique principal le plus grand est **n=4.**	1 pt	2 pts
La 4ème 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)

II-1)			détails	total
	***Ou bien***		1 pt	1 pt
II-2) Les plans compacts sont perpendiculaires à l'axe C ***ou bien*** l'axe (Oz).			0,5 pt	0,5 pt
II-3)				
 projection sur le plan (002)	***Ou bien***		1,5 pt	1,5 pt

II-4)	détails	total
Dans une maille h.c., les atomes sont tangents suivant l'arête « a » : $a_\alpha = 2 \times r_\alpha \Rightarrow r_\alpha = \frac{a_\alpha}{2}$	0,5 pt	1 pt
Application numérique : $r_\alpha = \frac{2,95}{2} = 1,48\ \text{Å}$	0,5 pt	

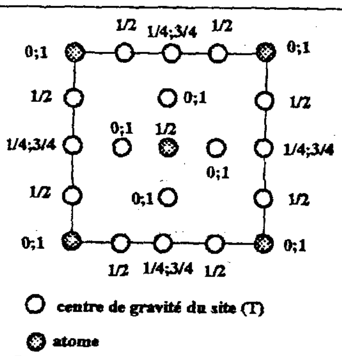
II-5)			détails	total
Par définition, la masse volumique s'écrit : $\rho_{Ti^\alpha} = \dfrac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times V_{maille}}$			0,5 pt	2 pts
$V_{maille} = 3 \times a_\alpha^2 \times c \times \sin\left(\dfrac{2\pi}{3}\right)$ $V_{maille} = 3 \times a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}$	*Ou bien*	$V_{maille} = a_\alpha^2 \times c \times \sin\left(\dfrac{2\pi}{3}\right)$ $V_{maille} = a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}$	0,5 pt	
$c_\alpha = \dfrac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times 3 \times a_\alpha^2 \times \rho_{Ti^\alpha} \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}}$	*Ou bien*	$c_\alpha = \dfrac{n_{atom}(Ti) \times M_{Ti}}{N_A \times a_\alpha^2 \times \rho_{Ti^\alpha} \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}}$	0,5 pt	
$n_{atom}(Ti) = 12 \times \dfrac{1}{6} + 2 \times \dfrac{1}{2} + 3 = 6$		$n_{atom}(Ti) = 8 \times \dfrac{1}{8} + 1 = 2$		
Application numérique : $c_\alpha = \dfrac{6 \times 47,90}{6,023 \times 10^{23} \times 3 \times \left(2,95 \times 10^{-8}\right)^2 \times 4,5 \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}}$ $c_\alpha = 4,69 \times 10^{-8} cm$		**Application numérique :** $c_\alpha = \dfrac{2 \times 47,90}{6,023 \times 10^{23} \times \left(2,95 \times 10^{-8}\right)^2 \times 4,5 \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}}$ $c_\alpha = 4,69 \times 10^{-8} cm$	0,5 pt	

II-6)	détails	total
Un atome sur chaque sommet et centre d'un cube.	0,5 pt	**0,5 pt**

II-7-a)	détails	total
Chaque atome est entouré de huit voisins : coordinence=8.	0,5 pt	**0,5 pt**

II-7-b)	détails	total
Sur chaque face on peut compter quatre sites (T) déformés. nombre de site(T) $= 6 \times \dfrac{1}{2} \times 4 = 12$ sites (T)	1 pt	**1 pt**

II-8)



II-8)	détails	total
(schéma ci-dessus)	1,5 pt	**1,5 pt**

II-9)	détails	total
Dans une maille cubique centrée les atomes sont tangents suivant la grande diagonale : $a_\beta \times \sqrt{3} = 4 \times r_{Ti^\beta} \Rightarrow r_{Ti^\beta} = \dfrac{a_\beta \times \sqrt{3}}{4}$	0,5 pt	**1,5 pt**
Application numérique : $r_{Ti^\beta} = \dfrac{3,32 \times \sqrt{3}}{4} = 1,44$ Å	0,5 pt	
$r_{Ti^\alpha} > r_{Ti^\beta}$ On constate que le rayon atomique n'est pas une valeur constante, il dépend de l'environnement des atomes.	0,5 pt	

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

Partie III : Diagramme binaire (11pts/40)

III-1-a)	détails	total
Recherche de la formule d'un composé défini : Fe_uTi_v $x_{Ti} = \dfrac{v}{u+v} = \dfrac{\dfrac{m_{Ti}}{M_{Ti}}}{\left(\dfrac{m_{Fe}}{M_{Fe}}+\dfrac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right)} \times \dfrac{\dfrac{1}{m_{Ti}+m_{Fe}}}{\dfrac{1}{m_{Ti}+m_{Fe}}} = \dfrac{W_{Ti}}{W_{Fe}\times\dfrac{M_{Ti}}{M_{Fe}}+W_{Ti}}$ $x_{Ti} = \dfrac{W_{Ti}}{(1-W_{Ti})\times\dfrac{M_{Ti}}{M_{Fe}}+W_{Ti}}$	0,25 pt	1,25 pt
Pour le composé défini C_1 on a : $W_{Ti}=0,3$ **Application numérique :** $x_{Ti} = \dfrac{0,3}{(1-0,3)\times\dfrac{47,9}{55,9}+0,3} = 0,33$ $x_{Ti} = \dfrac{v}{u+v} = 0,33 \rightarrow v = 0,33\times(u+v)$, $v\times(1-0,33) = 0,33\times u$, $\dfrac{u}{v} = \dfrac{0,67}{0,33} \simeq \dfrac{2}{1}$ D'où u=2 et v=1 **La formule de C_1 est Fe_2Ti**	0,5 pt	
Pour le composé défini C_2 on a : $W_{Ti}=0,47$ **Application numérique :** $x_{Ti} = \dfrac{0,47}{(1-0,47)\times\dfrac{47,9}{55,9}+0,47} = 0,51$ $x_{Ti} = \dfrac{v}{u+v} = 0,51 \rightarrow v = 0,47\times(u+v)$, $v\times(1-0,47) = 0,47\times u$, $\dfrac{u}{v} = \dfrac{0,49}{0,51} \simeq \dfrac{1}{1}$ D'où u=1 et v=1 **La formule de C_2 est FeTi**	0,5 pt	
III-1-b)		
$C_1=Fe_2Ti$ est un composé défini à fusion congruente	0,25 pt	0,5 pt
C_2=FeTi est un composé défini à fusion congruente	0,25 pt	

III-2)

Domaines	Nature des phases	détails	total
(1)	S_α : solution solide riche en fer.	0,25 pt	2,25 pts
(2)	S_α et (C_1 :$Fe_2Ti_{(sd)}$)	0,25 pt	
(3)	(C_1 :$Fe_2Ti_{(sd)}$) et (C_2 : $FeTi_{(sd)}$)	0,25 pt	
(4)	(C_2 : $FeTi_{(sd)}$) et S_β.	0,25 pt	
(5)	S_β : solution solide riche en titane.	0,25 pt	
(6)	Liquide et S_β.	0,25 pt	
(7)	Liquide	0,25 pt	
(8)	Liquide et (C_1 :$Fe_2Ti_{(sd)}$)	0,25 pt	
(9)	Liquide et S_α.	0,25 pt	

III-3)

	détails	total
$Liq(E_2) \rightleftharpoons S_\beta + TiFe_{(sd)}$ Avec $C_{2(sd)} : TiFe_{(sd)}$	0,5 pt	0,5 pt

III-4-a)

	détails	total
Le mélange est proposé à une fraction massique : $W_{Ti} = \dfrac{m_{Ti}}{m_{Fe} + m_{Ti}} = \dfrac{3}{3+3} = 0,5$	0,5 pt	1 pt
A 1300°C, on se trouve dans un domaine biphasé. Les phases en présence sont : le liquide et le composé défini $FeTi_{(sd)}$	0,5 pt	

III-4-b)

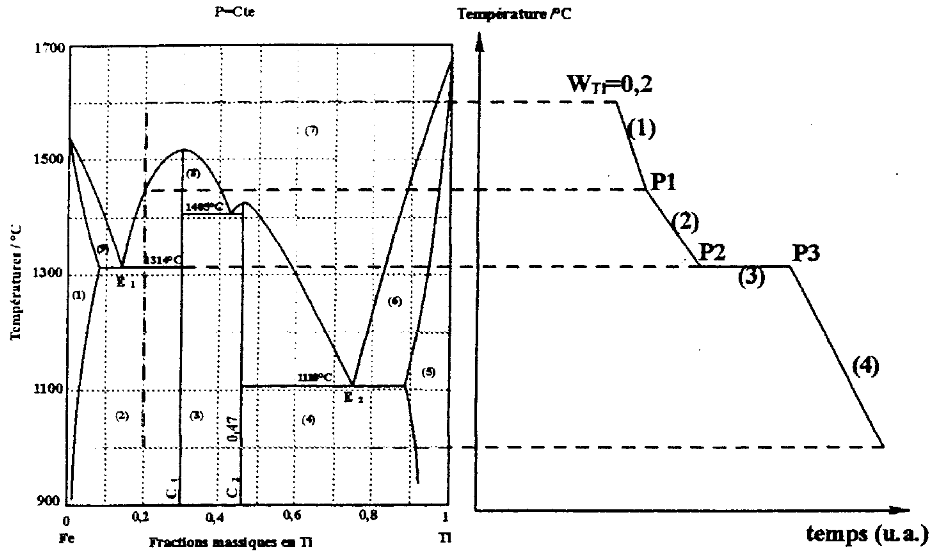
	détails	total
Le composé défini a une composition massique : $\%W_{Ti}^{sd}$ =47% (d'après le diagramme)	0,5 pt	1 pt
La composition massique du liquide est : $\%W_{Ti}^{L}$ =60% (d'après le diagramme)	0,5 pt	

III-4-c)

	détails	total
On applique la règle des segments inverses : $\begin{cases} \dfrac{m^L}{m^{sd}} = \dfrac{W_{Ti}^{glob} - W_{Ti}^{sd}}{W_{Ti}^{L} - W_{Ti}^{glob}} = \dfrac{0,50-0,47}{0,60-0,50} = 0,3 \\ m^L + m^{sd} = 6g \end{cases}$	1 pt	1,5 pt
La résolution de ce système fournit : $m^L = 1,38g$ et $m^{sd} = 4,62g$	0,5 pt	

III-4-d)

	détails	total
Dans la phase solide (le composé défini C_2) : $W_{Ti}^{sd} = \dfrac{m_{Ti}^{sd}}{m^{sd}} \Rightarrow m_{Ti}^{sd} = W_{Ti}^{sd} \times m^{sd} = 0,47 \times 4,62 = 2,17g$	0,5 pt	1 pt
Dans la phase liquide : $W_{Ti}^{L} = \dfrac{m_{Ti}^{L}}{m^{L}} \Rightarrow m_{Ti}^{L} = W_{Ti}^{L} \times m^{L} = 0,6 \times 1,38 = 0,83g$	0,5 pt	

III-5)		
$W_{Ti} = \dfrac{m_{Ti}}{m_{Fe} + m_{Ti}} = \dfrac{n_{Ti} \times M_{Ti}}{n_{Fe} \times M_{Fe} + n_{Ti} \times M_{Ti}}$ **Application numérique :** $W_{Ti} = \dfrac{10 \times 47,9}{34 \times 55,9 + 10 \times 47,9} = 0,2$	0,25 pt	2 pts
 Courbe de refroidissement	0,75 pt	
(1) : refroidissement du liquide P_1 : apparition des premiers cristaux de C_1. (2) refroidissement du liquide et de C_1. P_2 : Apparition des premiers cristaux de S_α.. (3) : suite de la formation de S_α. P_3 : disparition de la dernière goutte de liquide. (4) refroidissement des deux solides C_1 et S_α.	1 pt	

Partie IV : Diagramme E-pH (12pts/40)

IV-1)

$Ti(OH)_{3(sd)} = Ti^{3+} + 3.OH^-$ Ks=$10^{-40,31}$

$K_s = [Ti^{3+}] \times [OH^-]^3 = 10^{-40,31}$

$$\left[OH^-\right] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Ti^{3+}]}}$$

Application numérique :

$$\left[OH^-\right] = \sqrt[3]{\frac{10^{-40,31}}{0,01}} = 1,7.10^{-13}\,mol.L^{-1}$$

$$[H^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1,7.10^{-13}} = 5,88.10^{-2}\,mol.L^{-1}$$

D'où, **$(pH)_{lim2}$=1,23**

détails	total
0,75 pt	**0,75 pt**

IV-2)

$TiO + H_2O = Ti^{2+} + 2.OH^-$

A l'équilibre, $Q = K_T^0 = [Ti^{2+}] \times [OH^-]^2 = 10^{-17,08}$

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{K_T^0}{[Ti^{2+}]}}$$

Application numérique :

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{10^{-17,08}}{0,01}} = 2,88.10^{-8}\,mol.L^{-1}$$

$$[H^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2,88.10^{-8}} = 3,47.10^{-7}\,mol.L^{-1}$$

D'où, **$(pH)_{lim1}$=6,46**

détails	total
0,75 pt	**0,75 pt**

IV-3)

d.o

+III	Ti^{3+}	$Ti(OH)_3$
+II	Ti^{2+} (1,23)	TiO (6,46)
0	Ti	

détails	total
0,5 pt	**0,5 pt**

IV-4)

		détails	total
Couple (1) Ti^{3+}/Ti^{2+} :	$Ti^{3+} + 1.\grave{e} = Ti^{2+}$	0,25 pt	**2 pts**
Couple (2) Ti^{2+}/Ti :	$Ti^{2+} + 2.\grave{e} = Ti_{(sd)}$	0,25 pt	
Couple (3) $Ti(OH)_3/Ti^{2+}$:	$Ti(OH)_{3(sd)} + 3.H^+ + 1.\grave{e} = Ti^{2+} + 3.H_2O$	0,5 pt	
Couple (4) $Ti(OH)_3/TiO$:	$Ti(OH)_{3(sd)} + H^+ + 1.\grave{e} = TiO + 2.H_2O$	0,5 pt	
Couple (5) TiO/Ti :	$TiO_{(sd)} + 2.H^+ + 2.\grave{e} = Ti_{(sd)} + H_2O$	0,5 pt	

IV-5)		
Détermination de E_3^0 $Ti^{3+} + 1.\grave{e} = Ti^{2+}$ (1) $\Delta_r G_1^0 = -F \times E_1^0$ $Ti(OH)_{3(sd)} = Ti^{3+} + 3.OH^-$ (I) $\Delta_r G_I^0 = -R \times T \times Ln(K_s)$ $H_2O = H^+ + OH^-$ (II) $\Delta_r G_{II}^0 = -R \times T \times Ln(K_e)$ $Ti(OH)_{3(sd)} + 3.H^+ + 1.\grave{e} = Ti^{2+} + 3.H_2O$ (3) $\Delta_r G_3^0 = -F \times E_3^0$ Nous remarquons que : (3)= (1) + (I)-3× (II) $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_I^0 - 3 \times \Delta_r G_{II}^0$ $-F \times E_3^0 = -F \times E_1^0 - R \times T \times Ln(Ks) + 3 \times R \times T \times Ln(Ke)$ $E_3^0 = E_1^0 + \frac{R \times T}{F} \times Ln(Ks) - 3 \times \frac{R \times T}{F} \times Ln(Ke)$ $E_3^0 = E_1^0 + \frac{R \times T}{F} \times Ln\left(\frac{Ks}{Ke^3}\right)$	0,75 pt	1 pt
Application numérique : $E_3^0 = E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{10^{-40,31}}{10^{-42}}\right) = -0,27$ Volt	0,25 pt	
IV-6)		
Couple (1) Ti^{3+}/Ti^{2+} : $Ti^{3+} + 1.\grave{e} = Ti^{2+}$ L'équation de Nernst s'écrit comme suite : $E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \times \log_{10}\left(\frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]}\right)$ Convention de frontière : $[Ti^{3+}] = [Ti^{2+}] = 0,01$ mol.L^{-1} $E_1 = E_1^0 = -0,37$ Volt La courbe représentant cet équilibre est la droite AB parallèle à l'axe des abscisses.	0,5 pt	4 pts
Couple (2) Ti^{2+}/Ti : $Ti^{2+} + 2.\grave{e} = Ti_{(sd)}$ L'équation de Nernst s'écrit comme suite : $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left([Ti^{2+}]\right)$ Convention de frontière : $[Ti^{2+}] = 0,01$ mol.L^{-1} $E_2 = -1,63 - 0,06 = -1,69$ Volt La courbe représentant cet équilibre est la droite CD parallèle à l'axe des abscisses.	0,5 pt	
Couple (3) $Ti(OH)_3/ Ti^{2+}$: $Ti(OH)_{3(sd)} + 3.H^+ + 1.\grave{e} = Ti^{2+} + 3.H_2O$ L'équation de Nernst s'écrit comme suite : $E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{1} \times \log_{10}\left(\frac{[H^+]^3}{[Ti^{2+}]}\right)$ Convention de frontière : $[Ti^{2+}] = 0,01$ mol.L^{-1} $E_3 = E_3^0 - 0,06 \times \log_{10}[Ti^{2+}] - 0,18 \times pH$ $E_3 = -0,27 + 0,12 - 0,18 \times pH$ $E_3 = -0,15 - 0,18 \times pH$ La courbe représentant cet équilibre est la droite BD'.	1 pt	
Suite page suivante		

Couple (4) $Ti(OH)_3$/ TiO : $Ti(OH)_{3(sd)} + H^+ + 1.\grave{e} = TiO + 2.H_2O$

L'équation de Nernst s'écrit comme suite :

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{1} \times \log_{10}([H^+])$$

$$E_4 = E_4^0 - 0,06 \times pH$$

$$E_4 = -0,93 - 0,06 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite D'F.

1 pt

Couple (5) TiO/Ti : $TiO_{(sd)} + 2.H^+ + 2.\grave{e} = Ti_{(sd)} + H_2O$

L'équation de Nernst s'écrit comme suite :

$$E_5 = E_5^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\left[H^+\right]^2\right)$$

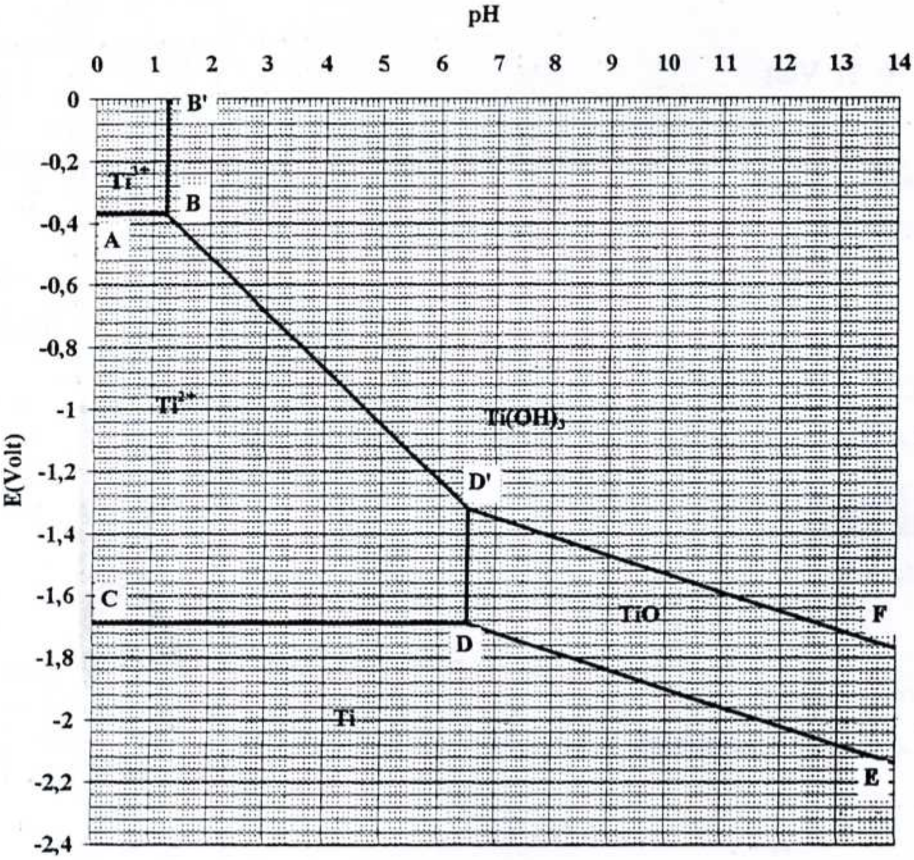
$$E_5 = E_5^0 - 0,06 \times pH$$

$$E_5 = -1,24 - 0,06 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite DE.

1 pt

II-7)



Frontières 7x0,25

Domaines 5x0,25

3 pts