

Corrigé Banque PT II-A Chimie :**I – Obtention du titane à partir de son minerai****1.a)** TiO_2 N.O. de Ti = IV ; Ti_2O_3 N.O. = III**1.b)** FeO N.O. de Fe = II ; Fe_2O_3 N.O. = III**1.c)** D'après le tableau $T_{\text{vap}}(\text{TiCl}_4) = 136^\circ\text{C}$; donc TiCl_4 est à l'état de vapeur entre 925 et 1000 K**1.d)** Calcul de $\Delta_r G^0$; D'après l'énoncé on est dans les conditions d'Ellingham.

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_f^0(\text{TiCl}_{4(g)}) + 2 \Delta H_f^0(\text{CO}) - 2 \Delta H_f^0(\text{Cl}_2) - 2 \Delta H_f^0(\text{C}_s) - \Delta H_f^0(\text{TiO}_2)$$

$$\Delta H_f^0(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \quad \Delta H_f^0(\text{TiO}_2) = -944 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0(\text{TiCl}_{4(g)}) = \Delta H_f^0(\text{TiCl}_{4(l)}) + \Delta H_{\text{vap}}^0(\text{TiCl}_4) = -804,2 + 36,2 = -768 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^0 = -768 + 2(-110,5) - (-944) = -45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = S^0(\text{TiCl}_{4(g)}) + 2 S^0(\text{CO}) - \{ S^0(\text{TiO}_2) + 2,5 S^0(\text{C}) + 2 S^0(\text{Cl}_2) \}$$

$$S^0(\text{TiCl}_{4(g)}) = S^0(\text{TiCl}_{4(l)}) + \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{T_{\text{vap}}} = 252,3 + \frac{36200}{409} = 340,8 \text{ J.K}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^0(\text{kJ}) = -45 - 0,2282 T$$

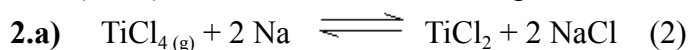
$$925^\circ\text{C} = 1198 \text{ K} ; \quad \Delta_r G^0(1198) = -318,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) = -318,4 + 10^{-3} RT \ln\left(\frac{(P_{\text{CO}})^2 P_{\text{TiCl}_4}}{(P_{\text{Cl}_2})^2}\right)$$

 $\Delta_r G$ est du même signe que $\Delta_r G^0$ (La correction due au terme en Ln étant faible.) $\Delta_r G d\xi < 0 \Rightarrow d\xi > 0$. réaction thermodynamiquement possible.A l'équilibre $\Delta_r G = 0$. $\Delta_r G^0 + RT \ln(K) \Rightarrow \ln(K) = +31,94 \Rightarrow K = 7,4 \cdot 10^{13}$

Valeur très élevée, on peut considérer la réaction comme totale.

$\frac{60000}{79,9} = 750,9$ moles de TiO_2 , donc autant de moles de Ti. $\rightarrow 750,9$ moles de TiCl_4 . $M(\text{TiCl}_4) = 189,9$
 $\Rightarrow m(\text{TiCl}_4) = 0,1899 \times 750,9 = 142,6 \text{ kg}$.



$$\Delta_r H^0(2) = \Delta H_f^0(\text{TiCl}_{2(s)}) + 2 \Delta H_f^0(\text{NaCl}) - \Delta H_f^0(\text{TiCl}_{4(l)}) - 2 \Delta H_f^0(\text{Na})$$

$$= -513,8 + 2(-411,2) - (-768) = -568,2 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^0(2) = S^0(\text{TiCl}_{2(s)}) + 2 S^0(\text{NaCl}) - S^0(\text{TiCl}_{4(l)}) - 2 S^0(\text{Na})$$

$$= 87,4 + 2(72,1) - 340,8 - 2(51,3) = -211,8 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(2) (\text{kJ}) = -568,2 + 503 \times 0,2118 = -461,7 \text{ kJ}$$



$$\Delta_r H^0(3) = \Delta H_f^0(\text{Ti}) + 2 \Delta H_f^0(\text{NaCl}) - \Delta H_f^0(\text{TiCl}_2) - 2 \Delta H_f^0(\text{Na})$$

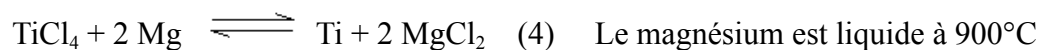
$$= 2(-411,2) - (-513,8) = -308,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^0(3) = S^0(\text{Ti}) + 2 S^0(\text{NaCl}) - S^0(\text{TiCl}_2) - 2 S^0(\text{Na})$$

$$= 30,7 + 2(72,1) - 87,4 - 2(51,3) = -15,1 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{A } T = 1273 \text{ K} : \Delta_r G^0(3) \text{ (kJ)} = -308,6 + 1273 \times 0,0151 = -289,4 \text{ kJ}$$

Procédé Kroll



$$\Delta H_f^0(\text{Mg}) = 0 + 8,5 = 8,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H^0(4) = \Delta H_f^0(\text{Ti}) + 2 \Delta H_f^0(\text{MgCl}_2) - \Delta H_f^0(\text{TiCl}_4) - 2 \Delta H_f^0(\text{Mg}_{(l)})$$

$$= 2(-641,3) - (-768 + 2(8,5)) = -531,6 \text{ kJ}$$

$$S^0(\text{Mg}_{(l)}) = S^0(\text{Mg}_{(s)}) + \frac{\Delta H_{fus}^0}{923} = 32,7 + \frac{8500}{923} = 41,91 \text{ J.K}^{-1}$$

$$S^0(\text{MgCl}_{2(l)}) = 89,1 + \frac{43100}{987} = 132,8 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0(4) = S^0(\text{Ti}) + 2 S^0(\text{MgCl}_2) - S^0(\text{TiCl}_4) - 2 S^0(\text{Mg}_{(l)})$$

$$30,7 + 2(132,8) - 340,8 - 2(41,91) = -128,32 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{A } T = 1173 \text{ K} : \Delta_r G^0(4) \text{ (kJ)} = -531,6 + 1173 \times 0,1283 = -381 \text{ kJ}$$

Les trois réactions sont quasi totales.

2.b) On obtient 750,9 moles de Ti soit 35,97 kg

II) Le titane et ses alliages.

1.a) Certaines substances peuvent exister sous différents états solides et sous différentes formes cristallines ; elles ont des propriétés différentes bien qu'il s'agisse de la même substance.

1.b) cours Empilement ABAB...

$$c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,481 \text{ nm}$$

1.c) $2r = a \Rightarrow r = 0,1475 \text{ nm}$

$$\text{Compacité } \zeta = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,740$$

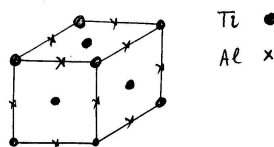
1.d) Le volume molaire est égal à $\frac{M}{\rho}$ qui s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{Pour Ti : } \frac{M}{\rho} = \frac{47,90 \cdot 10^{-3}}{4503} = 1,064 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\text{Pour TiO}_2 : \frac{M}{\rho} = \frac{79,9 \cdot 10^{-3}}{4260} = 1,875 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Ti peut être passivé par son oxyde.

2.a)



$$\frac{1}{8}$$

2.b) Par cube de coté a on a : $4 \text{ Ti} + (12 \cdot \frac{1}{8} + 1) \text{ Al} + 8 \text{ Ni} \Rightarrow 4,4,8$ d'où formule de l'alliage $\text{Al Ni}_2 \text{ Ti}$ 2.c) diamètre des sites octa : $d = a - 2 r_{\text{Ti}} = 0,589 - 2(0,147) = 0,295 \text{ nm}$ $\Rightarrow$ rayon d'un site octa : $r_0 = 0,1475 \text{ nm}$

$$\frac{a\sqrt{3}}{4}$$

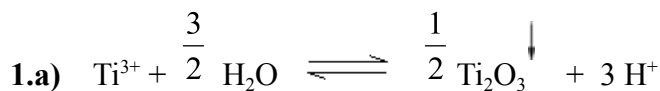
rayon d'un site Tétra : $r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{\text{Ti}} = 0,108 \text{ nm}$: Le nickel n'entre pas !

L'inversion n'est pas possible.

$$2.d) \text{ compacité } C = \frac{4 \cdot 4\pi (r_{\text{Ti}}^3 + r_{\text{Al}}^3 + 2 r_{\text{Ni}}^3)}{3 a^3} = 0,813$$

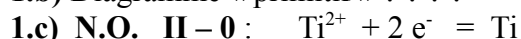
$$\text{densité de l'alliage : } \rho = \frac{4 \cdot 10^{-3} (26,98 + 47,90 + 2 \cdot 58,70)}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (0,589 \cdot 10^{-9})^3} = 6252 \text{ kg/m}^3$$

2.e) On obtient une compacité plus grande avec une masse volumique plus faible.

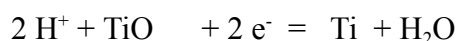
III) Diagramme potentiel-pH du titane

$$K_a^2 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Ti}^{3+}]} \Rightarrow [\text{Ti}^{3+}] = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_a^2} = 10^{16,8} \Rightarrow \text{sera inférieur à } 10^{-16,8} \text{ quelque soit le pH} > 0$$

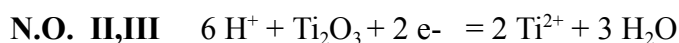
1.b) Diagramme « primitif » ? ? ?



$$E_2 = -1,63 + 0,03 \log [\text{Ti}^{2+}] = -1,63 + 0,03 \log 10^{-4} = -1,75 \text{ V}$$

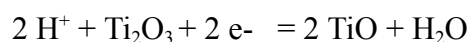


$$E_1 = -1,306 - 0,06 \text{ pH}$$

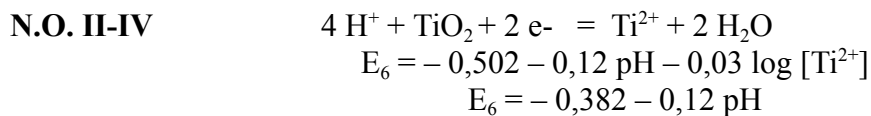
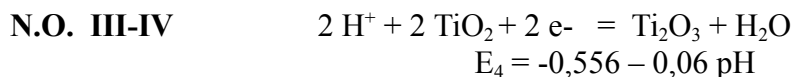


$$E_5 = -0,478 - 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Ti}^{2+}]^2}$$

$$E_5 = -0,478 - 0,06 \log 10^{-4} - 0,18 \text{ pH}$$



$$E_3 = -1,123 - 0,06 \text{ pH}$$



2.a) Voir diagramme page 7

2.b) Passivation même en milieu très acide à cause de l'oxyde de titane, ce qui ne se réalise pas avec les autres métaux.

THERMODYNAMIQUE

1) D'après le premier principe des systèmes ouverts en régime permanents :

$\Delta(h + e_c) = q_e + w_i$, on a ici une évolution sans parties mobiles ($w_i = 0$), adiabatique ($q_e = 0$)

et l'on néglige les variations d'énergie cinétique et potentielle $\Rightarrow \Delta h = 0$; la transformation est nécessairement isenthalpe.

2) La relation fondamentale liant travail massique indiqué et travail de transvasement est :

$$\delta w_i = \delta w_T + \delta q_f + de_c.$$

Il n'y a pas de parties mobiles dans les échangeurs: $\delta w_i = 0$.

Les évolutions sont réversibles, donc sans frottements fluides. $\delta q_f = 0$

On néglige les variations d'énergie du fluide: $de_c = 0$.

Donc $\delta w_T = v dP = 0$. Par conséquent, les transformations dans les échangeurs sont isobares.

3) La démonstration est la même qu'au I, sachant que l'énoncé indique que $w_i = 0$.

4.a) On utilise les données suivantes. 1 = liquide saturant à 318 K
 7 = vapeur saturante sèche à 273 K
 5 = liquide à 303 K, avec $P_5 = P_1$

4.b) L'échangeur étant adiabatique et sans parties mobile est, d'après le premier principe, isenthalpe.

On a donc. $h_5 - h_1 + h_8 - h_7 = 0$, soit $h_8 = h_1 + h_7 - h_5$

On lit sur le diagramme: $h_1 = 151,4 \text{ kcal/kg}$
 $h_5 = 132,8 \text{ kcal/kg}$
 $h_7 = 401,4 \text{ kcal/kg}$

d'où $h_8 = 420 \text{ kcal/kg}$. On place ce point, sachant que de plus $P_8 = P_7$

5.a) On place le point 3 : vapeur saturante sèche à 95°C

Le point 2 est tel que $P_2 = P_3$ et $h_2 = h_1$, donc à la verticale de 1 et à l'horizontale de 3.

$h_3 = 400 \text{ kcal/kg}$

$$h_4 - h_3 = w_{i\ 3 \rightarrow 4}$$

$$h_9 - h_8 = w_{i\ 8 \rightarrow 9} \quad \textbf{hypothèse non indiquée dans l'énoncé . On suppose } h_4 = h_9$$

L'évolution est isobare isotherme dans le condenseur

$h_4 = h_9 = h_{10}$; $P_4 = P_9 = P_{10}$ 4, 9, 1, 10 $\in$ à la même horizontale.

évolution 8 $\rightarrow$ 9 isentropique

évolution 3 $\rightarrow$ 4 isentropique

titre massique en vapeur en 4 : $x_4 = 0,25$

$$(4) \left| \begin{array}{l} P_4 = 18,2 \text{ atm} \\ h_4 = 217 \text{ kcal/kg} \end{array} \right.$$

$$(3) \left| \begin{array}{l} P_3 = 57,5 \text{ atm} \\ h_3 = 399 \text{ kcal/kg} \end{array} \right.$$

$$(9) \left| \begin{array}{l} P_4 = 18,2 \text{ atm} \\ h_9 = 476 \text{ kcal/kg} \end{array} \right.$$

évolution 5 → 6 détente isenthalpique (6) à la verticale de (5)
 évolution 6 → 7 transformation isobare (6) à l'horizontale de (7)

5.b) Le point 10 est justifié ensuite.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P(atm)	18,3	57,4	57,4	18,3	18,3	4,4	4,4	4,4	18,3	18,3
T(°C)	45	46	95	45	30	0	0	30	148	46
h (kcal/kg)	151	151	399	369	133	133	401	420	478	406
Titre vapeur	0	0	1	0,85	0	0,11	1	1	1	1

6.a) Enoncé : Le compresseur est entraîné par la turbine.

$$\Rightarrow w_{i8 \rightarrow 9} + W_{i3 \rightarrow 4} = 0 ; \quad h_9 - h_8 = w_{i8 \rightarrow 9}$$

$$H_4 - H_3 = m (h_4 - h_3) = W_{i3 \rightarrow 4}$$

$$\Rightarrow m (h_4 - h_3) + h_9 - h_8 = 0 \Rightarrow m = \frac{h_9 - h_8}{h_3 - h_4} = \frac{476 - 420}{400 - 370} = 1,87 \text{ kg}$$

6.b) Entre 4,9 et 10, pas de parties mobiles et tout est calorifugé, donc
 somme des enthalpies entrantes = somme des enthalpies sortantes

$$(1 + m) h_{10} = h_9 + m h_4 \Rightarrow h_{10} = \frac{h_9 + m h_4}{1 + m} = 407 \text{ kcal/kg}$$

On place le point 10 à la même pression que 4 et 9 et on obtient que 10 est vapeur saturante sèche, aux incertitudes graphiques près. .

$$x_{10} = 1, \quad T_{10} = 45^\circ\text{C}$$

$$\mathbf{7.a)} \quad r = \frac{|W_{i3 \rightarrow 4}|}{Q_{23}} = \frac{|m(h_4 - h_3)|}{m(h_3 - h_2)} = \frac{h_4 - h_3}{h_3 - h_2} = \frac{400 - 370}{400 - 152} = 0,121$$

Un rendement réel est toujours inférieur à un rendement de Carnot, à cause des irréversibilités.

$$r_c = 1 - \frac{45 + 273}{95 + 273} = 0,136$$

$$\mathbf{7.b)} \quad e = \frac{h_7 - h_6}{h_9 - h_8} = \frac{400 - 133}{476 - 420} = 4,76$$

$$e_c = \frac{T_F}{T_C - T_F} = \frac{273}{45} = 6,06$$

Remarque : Ces rendements de Carnot n'ont pas beaucoup de sens car ils s'appliquent à des cycles où il n'y a qu'un circuit de fluide avec un débit fixé, ce qui n'est pas le cas ici. On a pris pour T_c la température à l'entrée du condenseur et non la température la plus chaude, ceci pour trouver une efficacité réelle inférieure à l'efficacité de Carnot. Le seul rendement qui ait un sens physique est celui demandé à la question 7.c).

$$\mathbf{7.c)} \text{ rendement global } \eta_{gl} = \frac{h_7 - h_6}{m(h_3 - h_2)} = \frac{400 - 133}{1,87(400 - 152)} = 0,575$$

8) On écrit le premier principe sur l'ensemble (eau + ammoniac), sur une seconde ; le système ainsi défini est isenthalpique : $x c_e (T_s - T_e) = (m + 1) (h_{10} - h_1)$

$$\text{D'où } x = 149 \text{ kg/s}$$

9) Idem $y c_e (T_s' - T_e') = m (h_2 - h_3) \quad y = 47,8 \text{ kg/s}$

Diagramme log p. h de Mollier pour l'ammoniac (NH_3), jusqu'à l'état critique.

Ražinjević, Tables thermodynamiques

Extrait des Kältemaschinen-Regeln, 5^e Edition C. F. Möller Éditeur, Karlsruhe 1938

Eyrolles Éditeur, Par

En ordonnée : Pression P en atmosphères

En abscisse : Enthalpie massique h en kcal/kg (1 cal = 4,18 J)

Pression p

