Le problème est constitué de trois parties totalement indépendantes. La première s'intéresse à la **conduite d'un véhicule à deux roues (scooter) à propulsion arrière**. La seconde traite de la **thermodynamique du moteur deux temps** qui équipe généralement ce scooter.

La dernière partie de cette épreuve est consacrée à la **métallurgie du titane** (procédé Kroll).

<u>Remarques préliminaires importantes</u> : il est rappelé aux candidat(e)s que

- *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ;*
- *tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italique ont pour objet d'aider à la compréhension du problème ;*
- *tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par les candidat(e)s ;*
- *les données numériques relatives à la partie « Chimie » sont répertoriées à la fin de la troisième partie ;*
- *le document-réponse pour les parties « Mécanique » et « Chimie » devra être complété puis remis avec la copie.*

Tournez la page S.V.P.

Le titane et ses alliages d'aluminium et de vanadium sont de plus en plus utilisés pour réaliser les éléments structurants des deux-roues, ainsi que pour leurs ressorts de suspension ; en effet avec un module d'Young deux fois plus faible que celui de l'acier et une densité presque deux fois moins dense que celle de l'acier, les ressorts élaborés en titane sont quatre fois plus légers et nécessitent un volume deux fois moins important.

TROISIEME PARTIE
METALLURGIE DU TITANE

Le minerai le plus abondant renfermant du titane est l'ilménite $FeTiO_3$ (mélange équimolaire d'oxyde de fer FeO et de dioxyde de titane TiO_2) ; ce minerai renferme également des oxydes de silicium et d'aluminium en pourcentages minoritaires.

F / ELABORATION DE L'OXYDE DE TITANE TiO_2

Les deux oxydes majoritaires FeO et TiO_2 ayant des stabilités très différentes, un procédé à haute température permet d'obtenir le dioxyde de titane avec un excellent rendement. Dans un four préalablement porté à 1000 K, sont introduits du minerai et du carbone (sous forme de coke) ; la réaction s'opère à 1300 K. Au final du dioxyde de titane (dont l'analyse ultérieure prouve qu'il ne renferme pratiquement plus de fer) et de la fonte sont obtenus.

F1. En utilisant la figure 4 reproduisant les évolutions avec la température des enthalpies libres standard $\Delta_r G^0(T)$ des couples CO/C, FeO/Fe, SiO_2/Si et TiO_2/Ti, montrer que le carbone peut réduire l'oxyde de fer FeO dans une plage de température à justifier.

F2. Ecrire la réaction de réduction de l'oxyde de fer par le carbone ; cette réduction est-elle envisageable à 1300 K ? Préciser sous quelle forme le carbone est récupéré.

F3. Les dioxydes de silicium et de titane sont-ils réduits au cours de l'opération ? A partir de quelle température TiO_2 pourrait-il être réduit par le carbone ?

Considérons l'équilibre : $Ti_{(s)} + O_{2(g)} = TiO_{2(s)}$ *[1], pour lequel l'expression de l'enthalpie libre standard en fonction de la température est fournie dans les annexes.*

F4. Calculer l'enthalpie libre de cette réaction à 1300 K, sachant qu'elle s'effectue dans l'air à la pression atmosphérique (prise comme pression de référence $p^0 = 1\,\text{bar}$).
Justifier la grande stabilité du dioxyde de titane.

G / PREPARATION DU TETRACHLORURE $TiCl_4$

Les oxydes, nitrures et carbures de titane sont très stables, indestructibles à la température de fusion du métal et même sous vide. De plus, la présence de traces de carbone rend le titane fragile, non utilisable pour les applications métallurgiques.

Il n'est donc pas possible de concevoir une élaboration directe du métal à partir de l'oxyde ; il faut passer par un produit intermédiaire, le tétrachlorure $TiCl_4$, composé liquide de 248 K à 409 K, puis gazeux au-delà.

La première opération métallurgique est une ***chloration du dioxyde de titane en présence de carbone****, suivant la réaction :*

$$TiO_{2(s)}\ (+\ SiO_2, Al_2O_3, ...) + 2\ C_{(s)} + 2\ Cl_{2(g)} = TiCl_4\ (+\ SiCl_4, AlCl_3, ...)_{(g)} + 2\ CO_{(g)} \qquad [2]$$

(les composés notés entre parenthèses participent bien évidemment à la réaction mais ne seront pas pris en compte dans les questions qui suivent).

Le dioxyde de titane est introduit sous forme poudreuse dans le four préalablement chauffé à 900 K ; l'injection du dichlore gazeux réalise un lit fluidisé. Puis du carbone finement broyé est alors introduit, il s'enflamme et maintient une température de 1100 K.

D'un point de vue thermodynamique, étudions d'abord la réaction :

$$TiO_{2(s)} + 2\,Cl_{2(g)} = TiCl_{4(g)} + O_{2(g)} \qquad [3]$$

G1*a. A l'aide des données thermodynamiques fournies dans l'annexe, déterminer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction [3] à 1100 K. *(se placer, pour simplifier les calculs, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham)*

G1*b. Calculer l'enthalpie libre de réaction de la réaction [3] dans les conditions suivantes : $T = 1100\ K$, $p(Cl_2) = 0,4\ bar$, $p(TiCl_4) = 0,2\ bar$ et $p(O_2) = 0,2\ bar$. Conclure.

Imaginons ensuite de coupler la réaction [3] avec la réaction :

$$2\,C_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,CO_{(g)} \qquad [4]$$

G2. Calculer l'enthalpie libre de réaction de la réaction [4] à 1100 K, sachant que $p(O_2) = 0,2\ bar$ et $p(CO) = 0,4\ bar$.

G3. Peut-on obtenir le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ sous forme gazeuse, en couplant les réactions [3] et [4] ? Justifier quantitativement la réponse. Quelle est l'influence d'une augmentation de la température ou de la pression sur le déplacement de l'équilibre [2] ? Conclure quant au rôle joué par le carbone.

A la sortie du four, un mélange gazeux contenant $TiCl_4$, $SiCl_4$, $AlCl_3$ est obtenu. Les chlorures autres que $TiCl_4$ sont éliminés par condensation fractionnée.

H / REDUCTION DE $TiCl_4$ (PROCEDE KROLL)

Peu de métaux (Ca, Mg et Na) sont susceptibles de réduire $TiCl_4$. Parmi ceux-ci, le magnésium de haute pureté a été retenu à l'échelle industrielle, selon la réaction de réduction suivante, dans laquelle les phases condensées sont non miscibles :

$$TiCl_{4(g)} + 2\,Mg_{(liq)} = 2\,MgCl_{2(liq)} + Ti_{(s)} \qquad [5]$$

A cause de la réactivité des produits, cette réduction doit être effectuée dans un réacteur en acier sous atmosphère inerte d'argon rigoureusement sec : $TiCl_4$ est injecté sous phase gazeuse dans un bain de magnésium liquide (proportions stoechiométriques) ; après deux journées à 1150 K, le réacteur renferme du titane solide et du chlorure de magnésium liquide.

H1*a. Analyser qualitativement puis quantitativement ce qui se passerait si du dioxygène était présent dans le réacteur.

H1*b. En utilisant les données fournies en annexe, déterminer l'intervalle de température compatible avec un bon déroulement de la réduction. *(il est précisé que le titane peut être contaminé au contact des parois en acier, au-delà de 1200 K)*. Industriellement, la température de réaction est réglée à 1150 K ; est-ce en accord avec votre choix ?

Etude préliminaire

H2*a. A l'aide des données thermodynamiques, déterminer, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les expressions des différentes enthalpies libres standard $\Delta_r G_i°(T)$ en fonction de la température, pour les couples $TiCl_4$ / Ti, en tenant compte des divers états

physiques possibles des composés, dans l'intervalle (248 − 1900 K). *(chaque réaction ne fera intervenir qu'une mole de dichlore)*

Tournez la page S.V.P.

Les expressions des enthalpies libres standard $\Delta_r G_i°(T)$ en fonction de la température pour les couples $MgCl_2$ / Mg, établies en faisant intervenir une mole de dichlore et en tenant compte des divers états physiques possibles des composés, sont fournies en annexes et représentées sur le document-réponse (qu'il conviendra de compléter et de rendre avec la copie), dans l'intervalle (248 − 1900 K).

H2*b. Représenter sur le document-réponse le tracé relatif au couple $TiCl_4$ / Ti.

Analyse de la réduction

H3. Dans quelle plage de température la réduction de $TiCl_4$ gazeux par Mg liquide est-elle possible ?

H4. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_5°$ à 1150 K, puis l'enthalpie libre de réaction, sachant que dans le réacteur industriel, la pression partielle en $TiCl_4$ est maintenue à 0,1 bar. Préciser si la réaction se révèle totale ou non.

H5. Proposer une technique simple pour séparer le titane du chlorure de magnésium.
Expliquer comment recycler le chlorure de magnésium, dans le cadre des opérations précédemment décrites.

Le titane solide obtenu présente un aspect poreux (il porte alors le nom d'éponge de titane), contenant encore dans ses pores du magnésium, du chlorure de magnésium ainsi que des traces de fer (réacteur en acier). Après distillation sous vide, l'éponge est broyée puis refondue sous vide à 2000 K ; après refroidissement, des lingots de titane de haute pureté sont obtenus.

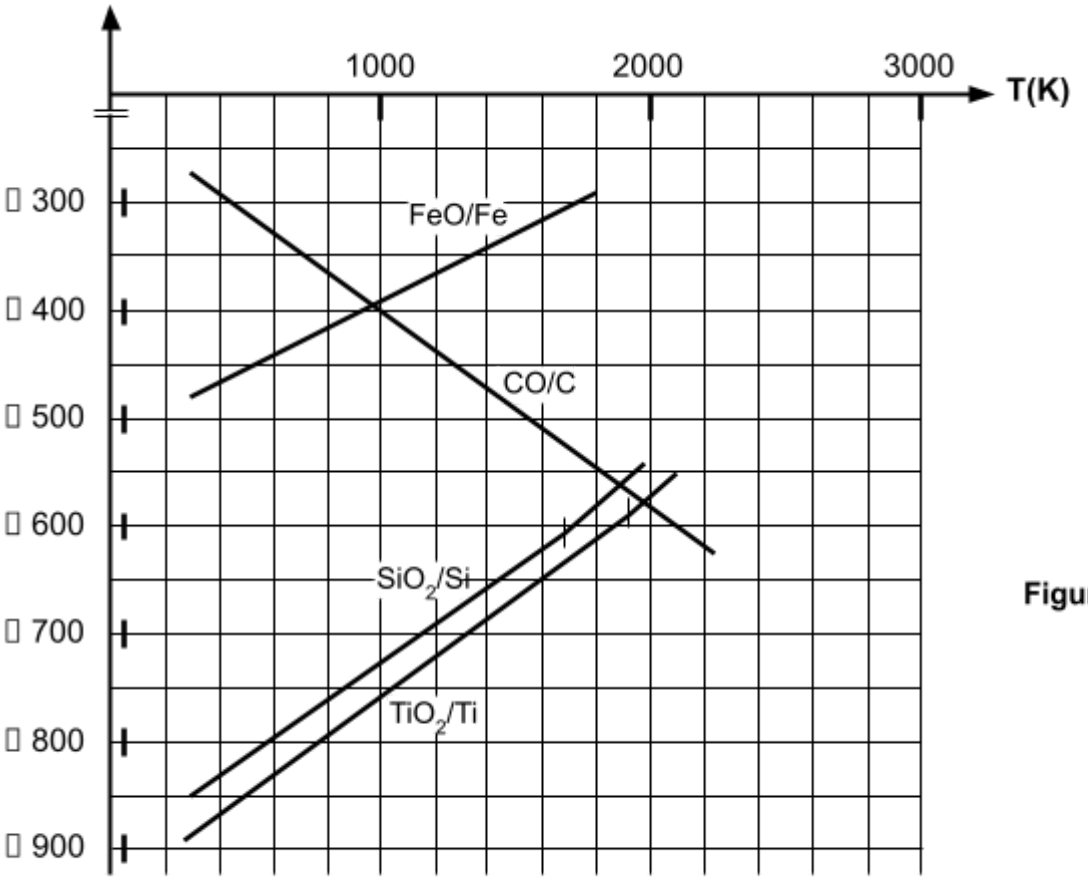


Figure 4

Courbes d'Ellingham relatives aux couples FeO/Fe, CO/C, SiO_2/Si et TiO_2/Ti

DONNEES NUMERIQUES

Dans tous les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont considérées comme non miscibles. La pression partielle d'un gaz sera notée p et les indices suivants seront utilisés : (s) solide, (liq) liquide, (g) gaz.

Le logarithme décimal sera noté : log et le logarithme népérien : ℓn .

Constante des gaz parfaits R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

DONNEES THERMODYNAMIQUES

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	Entropie molaire standard à 298 K S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	Température de fusion T_f (K)	Enthalpie Molaire de fusion à T_f $\Delta_{fus}H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	Température de vaporisation T_e (K)	Enthalpie molaire de vap. à T_e $\Delta_{vap}H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	Densité
Ti (s)	0	30,6	1933	16,0	3560	429,0	4,5
TiO_2 (s)	– 945	50,6	2113				
$TiCl_4$ (liq)	– 804	252,3			409	35,1	
Mg (s)	0	32,7	923	9,2	1378	131,8	
$MgCl_2$ (s)	– 642	89,6	987	43,1	1685	136,8	
$MgCl_2$ (liq)							2,3
C (s)	0	5,7					
CO (g)	– 110	197,9					
O_2 (g)	0	205,0					
Cl_2 (g)	0	223,0					

Enthalpies libres standard de réaction

(calculées pour une mole de O_2 ou de Cl_2)

Couple	$\Delta_r G°$ ($kJ.mol^{-1}$)
FeO (s) / Fe (s)	$-519+0{,}125\cdot T$
CO (g) / C (s)	$-221-0{,}179\cdot T$
SiO_2 (s) / Si (s)	$-911+0{,}182\cdot T$
SiO_2 (s) / Si (liq)	$-961+0{,}212\cdot T$
TiO_2 (s) / Ti (s)	$-945+0{,}185\cdot T$
TiO_2 (s) / Ti (liq)	$-961+0{,}194\cdot T$
$MgCl_2$ (s) / Mg (s)	$-642+0{,}166\cdot T$
$MgCl_2$ (s) / Mg (liq)	$-651+0{,}176\cdot T$
$MgCl_2$ (liq) / Mg (liq)	$-608+0{,}132\cdot T$

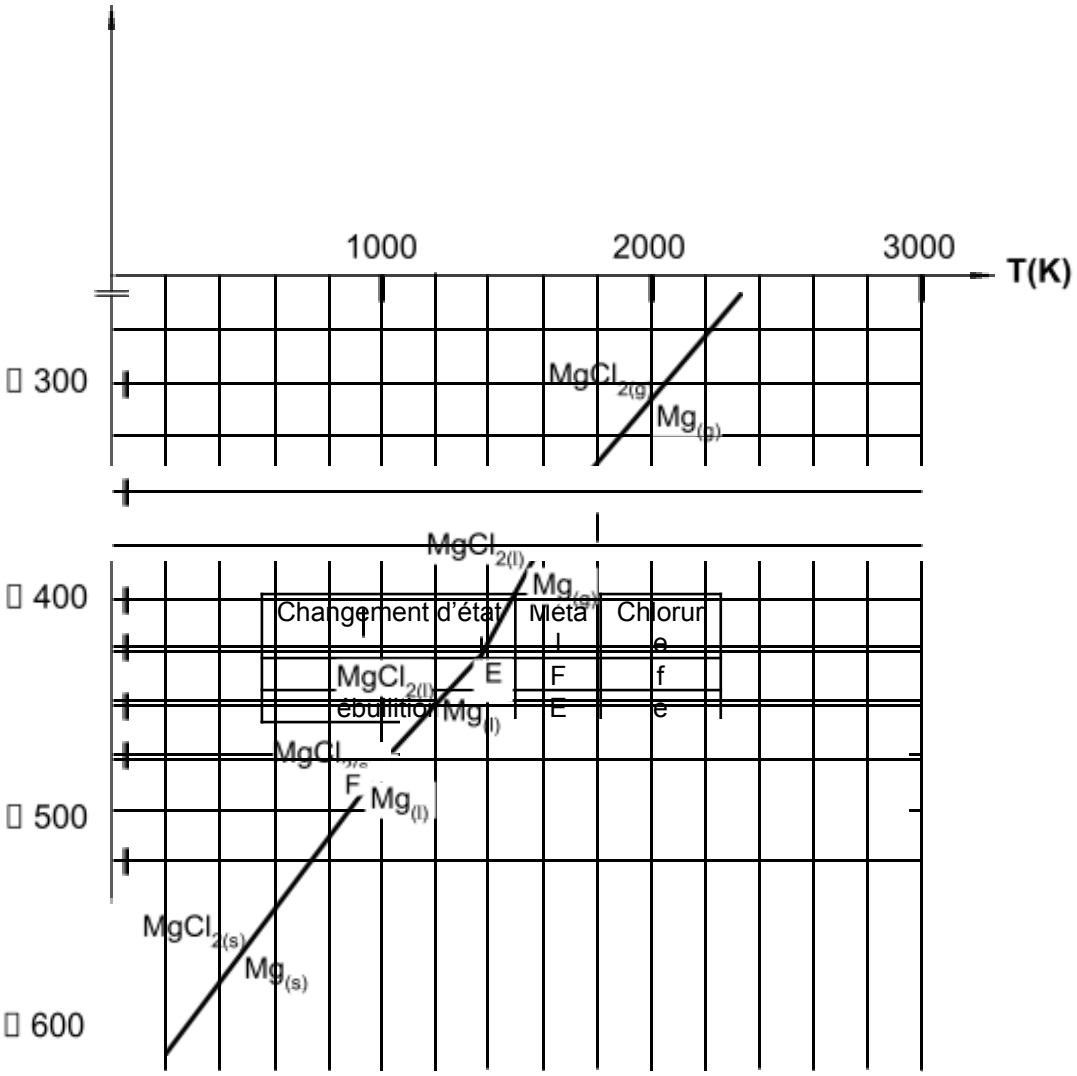
Tournez la page S.V.P.

$MgCl_2$ (liq) / Mg (g)	$-740 + 0{,}228 \cdot T$
$MgCl_2$ (g) / Mg (g)	$-603 + 0{,}147 \cdot T$

FIN DE L' EPREUVE

Document réponse à compléter et rendre avec la copie

Chimie



Tournez la page S.V.P.