

1.a) Tous d'existence sauf pour Ti^{2+} . A : Ti ; B : Ti^{2+} ; D : TiO_2 ; E : Ti_2O_3 et F : TiO .

1.b) $TiO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightarrow Ti^{2+} + 2H_2O$. $E = E^{\circ 1} - 0.12 \text{ pH} - 0.03 \log(10^{-6})$

Soit $E^{\circ 1} = -0.8 + 0.48 + 0.18 = -0.14 \text{ V}$.

$2TiO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow Ti_2O_3 + H_2O$. $E = E^{\circ 2} - 0.06 \text{ pH}$

Soit $E^{\circ 2} = -0.8 + 0.24 \text{ V} = -0.56 \text{ V}$.

1.c) Dans les deux cas, l'espèce stable est TiO_2 . Il y aura oxydation de Ti en Ti^{2+} et dans la solution, oxydation de Ti^{2+} en TiO_2 . Thermodynamiquement, il ne peut y avoir cohabitation de Ti et TiO_2 .

Solution aérée : bilan global : $Ti + O_2 = TiO_2$.

Solution non aérée : $Ti + 2H_2O = TiO_2 + 2H_2$.

Vu la concentration de O_2 à l'équilibre, le potentiel du couple O_2/H_2O est bien supérieur à celui de H^+/H_2 .

2.a) Il y a réduction de H^+ en H_2 .

2.b) Il y a tout d'abord passage de Ti en Ti^{2+} (zone A/B)

2.c) puis en phase III TiO_2 se forme sur l'électrode et la passive.

2.d) L'électrode devient isolante et ne peut donc permettre l'oxydation de l'eau.

2.e) 1.

milieu désaéré : $Ti + 2H^+ \rightarrow Ti^{2+} + H_2$

milieu aéré, à +0.26 V, on est dans le domaine de TiO_2 : $Ti + O_2 + \rightarrow TiO_2$.

2.

Celle du bas : vague de réduction de H^+ en H_2 , celle du haut : oxydation Ti en Ti^{2+} .

2.f) : Réduction de H^+ en H_2 comme précédemment puis remontée vers 0 et palier IV directement. (pas de point en $j > 0$).

2.g) 1.

En successif, les pK donnent directement les frontières des domaines. Ainsi le complexe neutre TiF_4 est stable à $pF < 4$, ce qui est le cas ($pF = 1$).

2. Il y a diffusion des ions fluorures vers l'électrode couverte de TiO_2 et dissolution de ce dernier. La loi de Fick fait donc intervenir la concentration en espèce Fluorure.

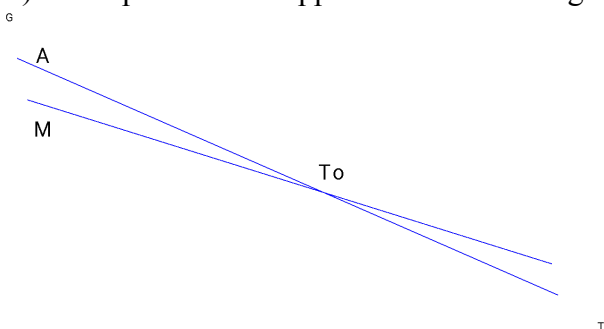
3. Pas de chance, Cl^- ne complexe pas TiO_2 .

Ainsi Ti se passive facilement et ne craint rien si ce n'est un milieu fluoré et que le ciel lui tombe sur la tête. Donc attention aux appareils dentaires en titane avec un dentifrice fluoré !!!!

II Étude d'un alliage à mémoire de forme. (c'est la mode de la résilience « surveillée »).

1.a) $G_A = H_A - T S_A$ et $G_M = H_M - T S_M$.

1.b) On se place dans l'approximation d'Ellingham. On obtient donc des segments de droite



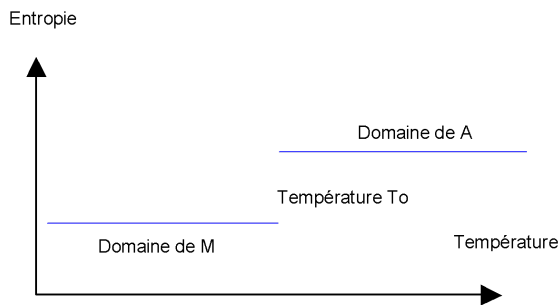
1.c) Quand $G_A = G_M$ nous sommes à l'équilibre de changement d'état.

On cherche toujours à minimiser G. Ainsi M est stable avant T_0 .

1.d) D'après les positions relatives des droites, $H_M < H_A$ donc $\Delta_{AM}H < 0$. Exothermique. (A stable à haute T).

Corrigé rédigé par Françoise Brénon et Jean-Yves Magna

1.e) A To : $S = x_A S_A + (1-x_A) S_M$.



2.a) $\sigma \epsilon$ est en Pascal

2.b) le terme en $-V_0 \epsilon d\sigma$ justifie un travail fourni en $V_0 \sigma d\epsilon$.

2.c) Cela donne $dG^* = -SdT - V_0 \epsilon d\sigma$. On introduit le module d'Young E supposé constant.

Cela donne (via $\sigma = E \epsilon$) : $dG^* = -SdT - V_0 \sigma d\sigma / E$

2.d) L'intégration donne $G^*(T, \sigma) = G^\circ - ST - V_0 \sigma^2 / (2E)$ pour A comme pour M.

On suppose que S est constante avec T (cf 1.b)).

2.e) Trace dans le plan (G, T), à σ cte : droite

Trace dans le plan (G, σ), à T cte : parabole en σ^2 orientée vers le bas.

2.f) A l'équilibre il y a égalité des G^* .

2.g) On égalise les expressions de G^* et on passe en différentielle. On obtient :

$$(S_M - S_A) dT = V_0 \sigma d\sigma (1/E_A - 1/E_M).$$

En remplaçant $S_M - S_A$ par $(H_M - H_A) / T_t$ soit $\Delta_{AM}H / T_t$ cela donne une relation de type Clapeyron :

$$d\sigma/dT = \Delta_{AM}H / (T_t V_0 \sigma (1/E_A - 1/E_M)).$$

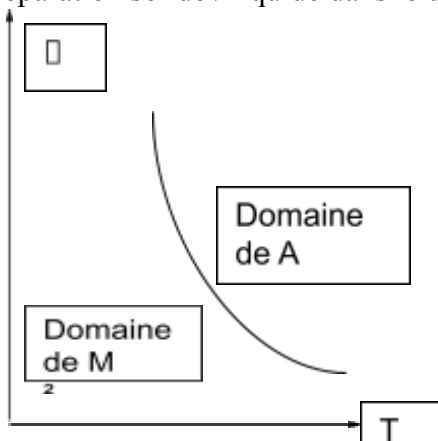
2.h)

Etudions le signe de $d\sigma/dT$.

Nous savons que l'on passe de M à A à T constante en appliquant une contrainte.

Donc avec $dT = 0$, $d(G_M - G_A) > 0$. Or $d(G_M - G_A) = -V_0 \sigma (1/E_M - 1/E_A) d\sigma$

Donc $(1/E_M - 1/E_A) < 0$. Comme $\Delta_{AM}H < 0$, $d\sigma/dT < 0$. La courbe $\sigma = f(T)$ est de pente négative, comme la séparation solide / liquide dans le diagramme d'état de l'eau.



Ainsi plus la température est faible, plus la contrainte à appliquer pour passer en phase martensitique est élevée.

On passe donc de M à A par accroissement de T ou de la contrainte.

Corrigé rédigé par Françoise Brénon et Jean-Yves Magna

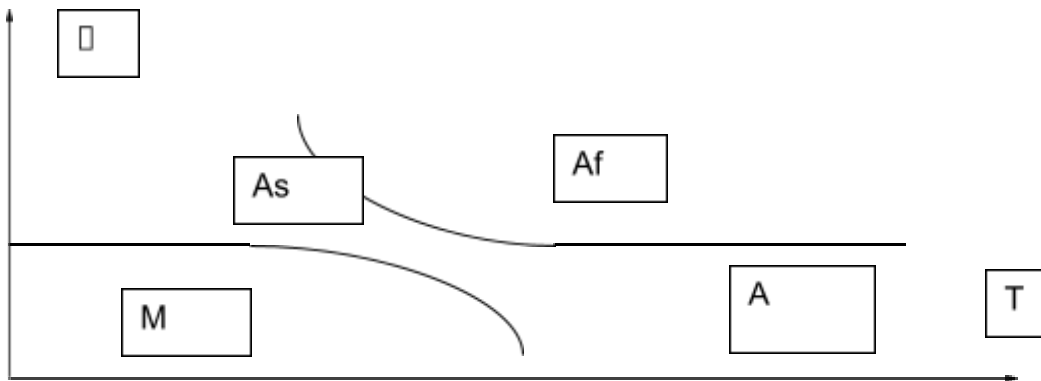
3.a) Quand la température croît, A se forme à partir de A_s (comme start) et la transformation au delà de A_f (comme finish) . Au retour , M commence à apparaître à partir de M_s et est seul en deçà de M_f . La zone centrale est un domaine où coexistent les 2 phases. A l'aller M disparaît progressivement au profit de A et au retour c'est l'inverse.

3.b)

Avant M_f , M est soumis à une contrainte constante ou nulle. Il en est de même pour A au delà de A_f .

D'après le graphe du 2.h) , σ à imposer pour passer de A à M, décroît quand T augmente . Lorsque T augmente, à partir de A_s , A se forme. Comme A_s est inférieure à A_f , σ_A doit décroître de A_s à A_f . A A_f , σ_A prend la valeur commune (notion pas évidente) .

Pour M, stable avant A_s , σ_M doit décroître de A_s à A_f . On obtient ce genre de graphe :



Il en est de même dans l'autre sens avec les températures M_s et M_f .

3.c) La température d'équilibre sous une contrainte faible doit être centrée dans le cycle, c'est à dire voisine de 30° . Dans le corps humain à 37°C , A est donc la forme stable.

On le refroidit pour le faire passer en phase M et on lui fait subir une contrainte pour le mettre en « boule ».

On l'introduit rapidement dans l'artère via une sonde éventuellement thermostatée

Il reprend sa forme dilatée en phase A, en se réchauffant à 37°C ..