

DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSpÉ

calculatrice: autorisée

durée: 2 heures

Sujet

<u>Titane</u>	2
I. <u>Atomistique: Ti et Ti 4+</u>	2
II. <u>Cristallographie: titanate et titane alpha</u>	2
A. <u>Titanate</u>	2
B. <u>Titane alpha</u>	3
III. <u>Thermochimie: procédé au chlore</u>	4
<u>Titan</u>	5
I. <u>Dissociation photocatalysée par l'acétylène</u>	5
II. <u>Dissociation directe du méthane</u>	5

Titane

I. Atomistique: Ti et Ti^{4+}

Données:

Numéro atomique du titane: $Z=22$

1. Énoncer le principe de Pauli, les règles de Klechkowski et de Hund.
2. Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental.
3. Justifier la position (ligne et colonne) de l'élément titane dans le tableau périodique des éléments. À quelle catégorie cet élément appartient-il ?
4. Pourquoi l'ion Ti^{4+} possède-t-il une grande stabilité ?
5. Donner la représentation de Lewis pour le chlorure de titane (IV). Donner la formule VSEPR (AX_nEm). En utilisant ce modèle VSEPR prévoir la géométrie de ce composé. Faire un dessin. Indiquer les angles.

II. Cristallographie: *titanate* et *titane alpha*

A. *Titanate*

Données:

Rayon ionique de Pb^{2+} : $r_{Pb}=120\text{ pm}$

Rayon ionique de O^{2-} : $r_O=140\text{ pm}$

Rayon ionique de l'ion titane: $r_{Ti}=68\text{ pm}$

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite. Sa structure cristalline à haute température est la suivante:

- les ions plomb occupent les sommets d'un cube d'arête a
- les ions oxyde occupent les centres des faces du cube
- l'ion titane occupe le centre du cube.

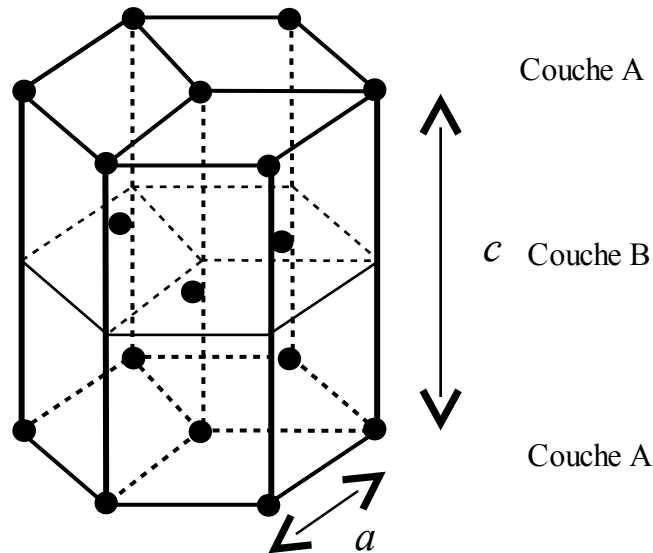
6. Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
7. Indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille (justifier), en déduire la formule brute du titanate de plomb. Les ions plomb sont des ions Pb^{2+} , les ions oxyde sont des ions O^{2-} . En déduire si les ions titane sont ici des ions Ti^{2+} , Ti^{3+} ou Ti^{4+} .
8. Indiquer pour un ion titane le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins (coordination Ti/O). Idem pour un ion plomb (coordination Pb/O).
9. Dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures et tous les anions

sont tangents aux cations qui les entourent. Calculer, dans une structure idéale, la longueur de l'arête a du titanate de plomb de deux façons différentes :

- en considérant d'une part que les ions plomb et oxyde sont tangents
- en considérant d'autre part que les ions titane et oxyde sont tangents

10. Conclure.

B. Titane alpha



Données

Masse molaire atomique : $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g mol}^{-1}$

Paramètre de maille : $a = 295,1 \text{ pm}$

Idem : $c = 468,6 \text{ pm}$

Masse volumique du fer : $\rho = 7350 \text{ kg m}^{-3}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Le titane, à basse température $T < 882,5^\circ \text{C}$, se trouve sous une forme cristalline hexagonale compacte $\text{Ti}\alpha$. L'empilement est du type $ABAB \dots$. La maille usuelle est un prisme droit à base hexagonale, de côté a et de hauteur c . Elle contient donc trois mailles conventionnelles.

11. Quel est le nombre d'entités présentes dans la maille hexagonale représentée. Justifier avec précision.
12. Exprimer en fonction de a et c , le volume V de la maille hexagonale représentée sur la figure.
13. En déduire la masse volumique ρ de $\text{Ti}\alpha$. Expression littérale puis application numérique. Le titane est très utilisé dans l'industrie aéronautique. Commenter.
14. Dans le cas d'un hexagonal compact parfait, les atomes sont assimilés à des sphères dures de rayon R et toutes les sphères sont tangentes entre elles. On montre alors que le rapport des

paramètres de maille a pour valeur $\frac{c}{a} = 2 \times \sqrt{\frac{2}{3}}$.

- Déterminer la valeur de la coordinence d'un atome de titane. Justifier.
- Démontrer la relation donnant $\frac{c}{a}$.
- Que vaut la compacité d'un réseau hexagonal compact parfait (démonstration et valeur numérique)

15. Dans le cas non parfait étudié, quelle est la distance entre deux atomes de titane proches voisins selon qu'ils appartiennent à la même couche ou non. Conclure.

III. Thermochimie: *procédé au chlore*

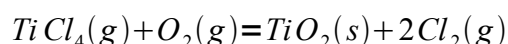
Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{TiCl}_4(\text{g})$	$\text{TiO}_2(\text{s})$
$\Delta_f H^{\circ}$ kJ.mol^{-1}	—	—	−763	−945
S° $\text{J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	223	205	354,8	50,3

Le procédé au chlore est utilisé pour préparer le dioxyde de titane pur selon la réaction suivante :



On étudie cet équilibre à la température $T = 1400^{\circ}\text{C}$. On se place dans le cadre de l'approximation d' Ellingham. Le volume total de l'enceinte est $V = 100 \text{ L}$.

16. Déterminer la constante d'équilibre à la température de l'expérience.
17. On part d'un mélange formé de 2 mol de TiCl_4 et 2 mol de O_2 . Déterminer les quantités de matière de tous les constituants ainsi que les pressions partielles des gaz à l'équilibre.
18. Dans une deuxième expérience, on part de 1 mol de dioxyde de titane et de 20 mol de dichlore. Quelle sera la composition du système lorsqu'il n'évoluera plus ?

Titan

En 2005, la mission Cassini-Huygens a permis d'obtenir de nouvelles connaissances sur le système planétaire de Saturne. Titan, la plus grosse lune de Saturne, est le seul satellite du système solaire à posséder une atmosphère dense. L'atmosphère primitive était riche en ammoniac (NH_3) et en méthane (CH_4). L'irradiation de cette atmosphère primitive par les UV solaires et les rayons cosmiques a rapidement dissocié l'ammoniac. On se propose ici d'étudier la cinétique de décomposition du méthane, en supposant une pression constante $P=1\text{ bar}$. Suivant l'altitude considérée, on peut observer différents types de mécanismes pour cette décomposition.

I. Dissociation photocatalysée par l'acétylène

Autour de 250 km d'altitude, les photons sont principalement absorbés par l'acétylène C_2H_2 . Il se produit alors le mécanisme suivant :



où la température T est exprimée en Kelvin.

19. Calculer l'énergie d'activation E_a de la seconde étape du mécanisme.

20. Quelle est l'équation-bilan de la réaction correspondant à ce mécanisme ?

On cherche à exprimer $[CH_4]$ en fonction du temps. Pour cela on part d'une atmosphère principalement composée de diazote (pression totale $P_{tot}=0,5\text{ mbar}$, température $T=175\text{ K}$). L'atmosphère contient 3% de méthane et $2 \cdot 10^{-4}\%$ d'acétylène (en mol). La seconde étape du mécanisme est suffisamment rapide par rapport à la première pour que l'on puisse considérer la concentration en acétylène comme constante.

21. Montrer que la vitesse de disparition v_{dis} du méthane ne dépend que de k_o et de $[C_2H_2]$.

22. Calculer le temps t_1 en années qu'il faut pour observer la disparition du méthane.

II. Dissociation directe du méthane

À des altitudes supérieures à 350 km , la photolyse du méthane est directe et selon trois voies possibles :



23. Déterminer l'expression de la vitesse de disparition du méthane.

24. En déduire l'expression de la concentration en méthane en fonction du temps (On notera $[CH_4]_0$ la concentration initiale en méthane).

25. Calculer le temps t_2 en années au bout duquel 99,9% du méthane est dissocié.

26. L'âge de Titan est d'environ 4.10^9 ans . Qu'en déduisez-vous quant à la présence de méthane dans l'atmosphère de Titan de son origine à nos jours ?

Réponses

1) principe de Pauli :

deux électrons ne peuvent posséder 4 nombres quantiques identiques

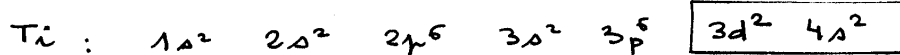
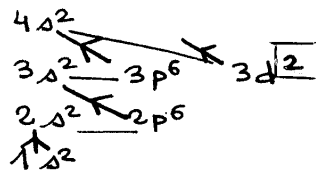
règle de Klechkowski :

$E_{n,l}$ est une fonction croissante de $(n+l)$ et pour deux valeurs semblables de $(n+l)$ une fonction croissante de n .

règle de Hund :

Les électrons se disposent dans l'ordre croissant des énergies et pour des niveaux d'énergie dégénérés en occupant le maximum d'orbitales avec des électrons de spin parallèles.

2) titane $Z=22$



3) tableau périodique :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	X																	X
II	X	X											X	X	X	X	X	X
III	X	X											X	X	X	X	X	X
IV	X	X	X										X	X	X	X	X	X
V	X	X	X	X									X	X	X	X	X	X

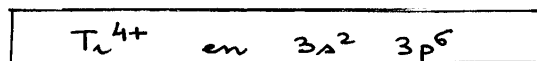
(remplissage $1s^2$)
 (" $2s^2, 2p^6$)
 (" $3s^2, 3p^6$)
 (" $4s^2, 3d^{10}, 4p^6$)

s d p

Ti ligne 4
colonne 4

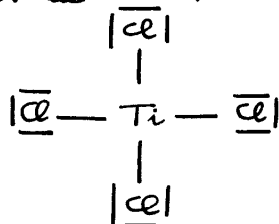
Ti appartient aux métaux de transition

4)

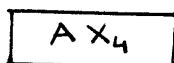


possède 8 électrons sur la dernière couche
structure du gaz noble (Argon) qui précède Ti
 donc très stable

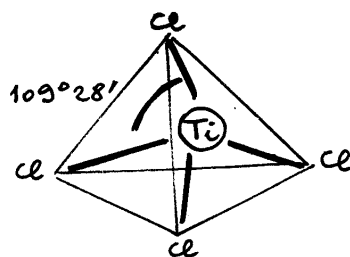
5) représentation de Lewis :



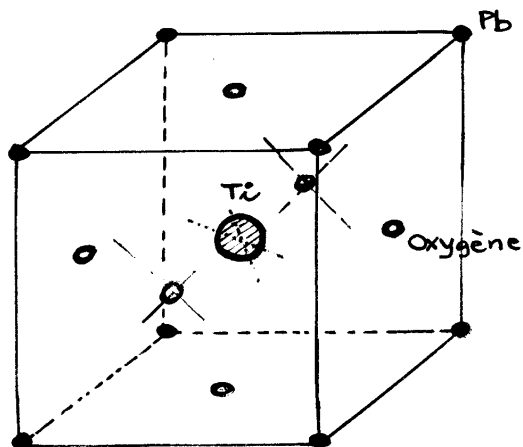
4 liaisons, pas de doublet libre donc formule VSEPR :



structure tétraédrique



6)



7) Contenu de la maille

Titane : 1 (centre)
 Oxygène : $6 \times \left(\frac{1}{2}\right)$ (milieu des faces)
 Plomb : $8 \times \left(\frac{1}{8}\right)$ (sommets)

1 Ti
3 O
1 Pb

Formule brute :

Pb Ti O ₃

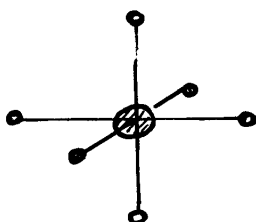
Ions

1 Pb²⁺
 3 O²⁻

Donc pour assurer la neutralité, 1 ion :

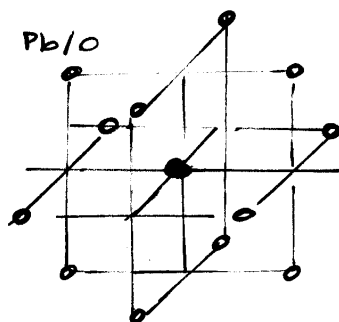
Ti ⁴⁺

8) Coordination Ti/O



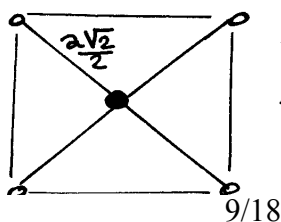
coordination Ti/O : 6

Coordination Pb/O



coordination Pb/O : 12

9) Si on considère les ions pb et oxyde sont tangents



$\frac{2\sqrt{2}}{2} = R_{O^{2-}} + R_{Pb^{2+}}$
--

$$a = \sqrt{2} (140 + 120)$$

$$a = 368 \text{ pm}$$

Si on considère les ions Ti et oxyde tangents



$$\frac{a}{2} = R_{\text{Ti}^{4+}} + R_{\text{O}^{2-}}$$

$$a = 2 (68 + 140)$$

$$a = 416 \text{ pm}$$

10) les deux valeurs obtenues sont différentes : la structure n'est pas idéale mais déformée.

11) Contenu de la maille usuelle :

couche B : $3 \times (1)$

2 couches A : $2 \times 6 \times (\frac{1}{6})$ (sommets)
 $2 \times 1 \times (\frac{1}{2})$ (centre de l'hexagone)

$$6 \text{ Ti}$$

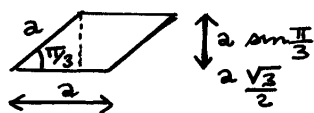
12) Volume :

Base x Hauteur
 \downarrow $\underbrace{\hspace{1cm}}_c$

surface d'un hexagone :

= surface de 3 parallélogrammes

$$= 3 \times a \times a \frac{\sqrt{3}}{2}$$



$$V = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

13)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

avec $m = 6 \times \frac{M(\text{Ti})}{N_A}$

donc $\rho = \frac{4 M(\text{Ti})}{\sqrt{3} a^2 c N_A}$

A.N. $= \frac{4 \cdot 47,9 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3} (295,1 \cdot 10^{-12})^2 (468,6 \cdot 10^{-12}) 6,02 \cdot 10^{23}}$

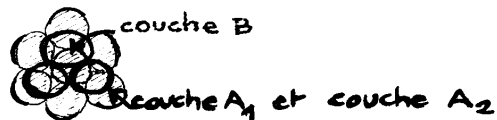
$\rho = 4,50 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

On trouve $\rho_{\text{Ti}} < \rho_{\text{Fe}}$ nettement.

$$4,5 \cdot 10^3 < 7,8 \cdot 10^3$$

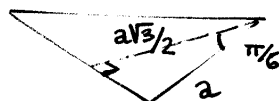
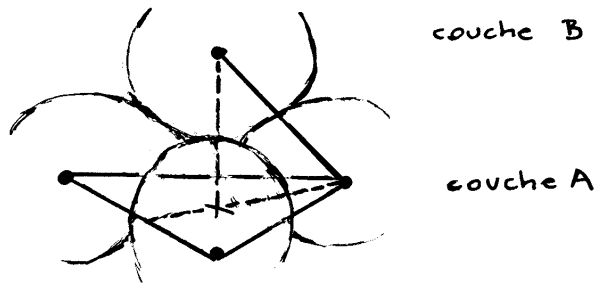
C'est un métal léger utilisé donc dans l'aéronautique.

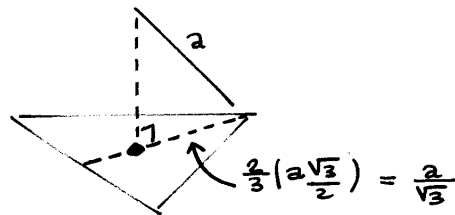
14 a) coordonnée Ti/Ti



coordonnée : 12

b)





$$\frac{c}{2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{3}}$$

$$= a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

finalment

$$\frac{c}{2} = a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\boxed{\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}}$$

c) $\text{compacité} = \frac{\text{volume des atomes}}{\text{volume de la maille}}$

↙ contenu de la maille

$$= \frac{6 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{2\sqrt{3}}{2} a^2 c}$$

En fonction de a ($a=2R$) :

$$= \frac{6 \cdot \frac{4}{3}\pi (\frac{a}{2})^3}{\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot 2a\sqrt{\frac{2}{3}}}$$

$$\boxed{C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}}$$

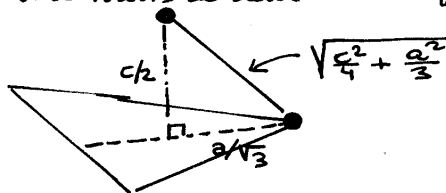
A.N.

$$\boxed{C = 0,740}$$

15) Entre deux atomes voisins sur la même corde

$$\boxed{\text{distance} = a = 295,1 \text{ nm}}$$

Entre deux atomes voisins de deux couches différentes :



$$\text{distance} = \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}} = 289,7 \text{ nm}$$

Les atomes Ti semblent "écrasés" selon la hauteur et ne sont donc pas sphériques.

15) Dans le cadre de l'approximation d' Ellingham :

$$\Delta_r S^\circ (1673 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ_{(\text{tables})} - T \Delta_r S^\circ_{(\text{tables})}$$

avec :

$$\Delta_r H^\circ = -945 - (-763)$$

$$\Delta_r H^\circ = -182 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 50,3 + 2 \times 223 - (354,8 + 205)$$

$$\Delta_r S^\circ = -63,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -182 \cdot 10^3 - 1673 \times -63,5$$

$$\Delta_r G^\circ = -75,8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

La constante d'équilibre est donnée par

$$\Delta_r G^\circ_{(T)} = -RT \ln K^\circ_{(T)}$$

$$\ln K^\circ_{(T)} = - \frac{\Delta_r G^\circ_{(T)}}{RT}$$

A.N.

$$= - \frac{-75,8 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 1673}$$

$$\ln K^\circ_{(T)} = 5,45$$

$$K^\circ_{(T)} = 231,8$$

17) Tableau d'avancement :

	$\text{TiCl}_4(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$	$=$	$\text{TiO}_2(\text{s})$	$+$	$2\text{Cl}_2(\text{g})$	
initial (mol)	2		2		0		0	
équilibre (mol)	$2-\xi_{\text{eq}}$		$2-\xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		$2\xi_{\text{eq}}$	$\left \begin{array}{l} \text{m}_{\text{gaz}}: \\ 4 \\ (+4) \end{array} \right.$
(y)	$\frac{2-\xi_{\text{eq}}}{4}$		$\frac{2-\xi_{\text{eq}}}{4}$		/		$\frac{2\xi_{\text{eq}}}{4}$	
(a)	$\frac{2-\xi_{\text{eq}}}{4} \frac{P}{P^0}$		$\frac{2-\xi_{\text{eq}}}{4} \frac{P}{P^0}$		1		$\frac{\xi_{\text{eq}}}{2} \frac{P}{P^0}$	

Ici la pression pour l'avancement ξ_{eq} n'est pas donnée puisque l'on travaille à volume constant (il était plus heureux d'écrire

$$P_i = n_i \frac{RT}{V})$$

on a $P = \sum_{\text{gaz}} n \frac{RT}{V} = 4 \frac{RT}{V} = \underline{\text{cste}}$ aussi.

$$K^0 = \frac{\left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{2} \frac{P}{P^0}\right)^2 \times 1}{\left(\frac{2-\xi_{\text{eq}}}{4} \frac{P}{P^0}\right) \times \left(\frac{2-\xi_{\text{eq}}}{4} \frac{P}{P^0}\right)}$$

$$K^0 = \frac{4 \xi_{\text{eq}}^2}{(2-\xi_{\text{eq}})^2}$$

(indépendant de P)

A.N. $\frac{2\xi_{\text{eq}}}{2-\xi_{\text{eq}}} = \sqrt{23,8}$

$$\xi_{\text{eq}} = 1,77$$

moles à l'équilibre :

$$\text{TiCl}_4(\text{g}) : 0,23 \text{ mol}$$

$$\text{O}_2(\text{g}) : 0,23 \text{ mol}$$

$$\text{TiO}_2(\text{s}) : 1,77 \text{ mol}$$

$$\text{Cl}_2(\text{g}) : 3,54 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{TiCl}_4} &= (2-\xi_{\text{eq}}) \frac{RT}{V} \\ &= (2-1,77) \frac{8,314 \times 1673}{0,100} \\ &= 0,323 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

pressions partielles à l'équilibre		
P_{TiCl_4}	$= 0,323$	bar
P_{O_2}	$= 0,323$	bar
P_{Cl_2}	$= 4,92$	bar

18) Idem: on définit $\xi' = -\xi$

	$TiCl_4(g)$	$+ O_2(g)$	$= TiO_2(s)$	$+ 2Cl_2(g)$	
initial (mol)	0	0	1	20	
équilibre (mol)	ξ'_{eq}	ξ'_{eq}	$1 - \xi'_{eq}$	$20 - 2\xi'_{eq}$	$\left. \begin{array}{l} n_{Tgaz}: \\ 20 \\ (4\xi) \end{array} \right $

$$K^0 = \frac{\left(\frac{20 - 2\xi'_{eq}}{20} \frac{P'}{P^0} \right)^2 \cdot 1}{\left(\frac{\xi'_{eq}}{20} \frac{P'}{P^0} \right)^2}$$

$$K^0 = \left(\frac{20 - 2\xi'_{eq}}{\xi'_{eq}} \right)^2$$

A.N. $\frac{20 - 2\xi'_{eq}}{\xi'_{eq}} = \sqrt{231,8}$

$$\xi'_{eq} = 1,16 \text{ mol}$$

Ce qui est impossible puisque $n_{TiO_2} = 1 - \xi'_{eq} > 0$

Donc tout le $TiO_2(s)$ est consommé et il y a rupture d'équilibre chimique

moles à la fin		
$TiCl_4(g)$:	1 mol
$O_2(g)$:	1 mol
$TiO_2(s)$	rupture d'équilibre chimique	
$Cl_2(g)$:	18 mol

19) L'énergie d'activation est définie par

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{cste}$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donc A.N.

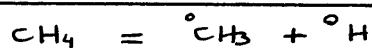
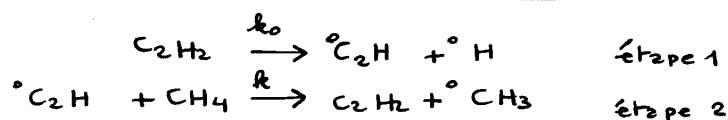
$$\frac{E_a}{R} = 250$$

$$E_a = 8,314 \times 250$$

$$= 2079 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 2,08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

20)



bilan

21) → On pose

$$\begin{cases} v_1 = k_0 [\text{C}_2\text{H}_2] \\ v_2 = k [\text{CH}_4] [{}^\circ\text{C}_2\text{H}] \end{cases}$$

→ La concentration de C_2H_2 est supposée constante or

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt} &= v_2 - v_1 \\ &= 0 \end{aligned}$$

donc

$$v_1 = v_2$$

→ La vitesse de disparition de CH_4 est par définition :

$$v_{\text{dis}} = - \frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$$

$$\text{avec } \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -v_2$$

$$\text{finalement : } v_{\text{dis}} = v_2 = v_1$$

$$v_{\text{dis}} = k_0 [\text{C}_2\text{H}_2]$$

22)

$$- \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \underbrace{k_0 [\text{C}_2\text{H}_2]}_{\text{cste } K}$$

$$[CH_4] = [CH_4]_0 - K t \quad (\text{ordre zéro})$$

Instant de disparition de CH_4 :

$$\boxed{[CH_4]_0 = K t_1}$$

$$= k_0 [C_2H_2] t_1$$

$$\text{avec: } p_{\text{moy}} = \left(\frac{n}{V} \right) RT$$

$$= [C] RT$$

$$P_{CH_4} = k_0 P_{C_2H_2} t_1$$

$$t=0$$

avec : $p_{\text{moy}} = y P_{\text{totale}}$

$$y_{CH_4} = k_0 y_{C_2H_2} t_1$$

$$t=0$$

$$\boxed{t_1 = \frac{y_{CH_4} t=0}{k_0 y_{C_2H_2}}}$$

$$A.N. = \frac{3\%}{3,2 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot 10^{-4}\%}$$

$$= 4,7 \cdot 10^{14} s$$

$$\boxed{k_1 = 15 \cdot 10^6 \text{ ans}}$$

23) CH_4 disparaît par 3 réactions :

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3$$

$$= -k_1 [CH_4] - k_2 [CH_4] - k_3 [CH_4]$$

$$\boxed{v_{\text{dis}} = - \frac{d[CH_4]}{dt} = \underbrace{(k_1 + k_2 + k_3)}_K [CH_4]}$$

24)

$$\int_{[CH_4]_0}^{[CH_4]} \frac{d[CH_4]}{[CH_4]} = -K \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[CH_4]}{[CH_4]_0} = -K t \quad (\text{ordre un})$$

$$[CH_4] = [CH_4]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

25) on veut $[CH_4] = 0,1\% [CH_4]_0$ d'où

$$\ln 0,1\% = -K t_2$$

$$-\ln 10^3 = -K t_2$$

$$t_2 = \frac{3 \ln(10)}{K}$$

$$\begin{aligned} \text{A.N} \quad &= \frac{3 \ln(10)}{(2,2+2,5+0,07) 10^{-11}} \\ &= 1,45 10^{11} \text{ s} \end{aligned}$$

$$t_2 = 4,59 10^3 \text{ ans}$$

26) S'il reste du méthane dans l'atmosphère de Titan:

→ c'est qu'il doit exister un mécanisme de production de méthane sur Titan.