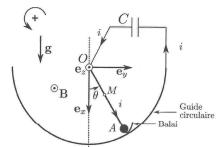
### Devoir Maison 2

#### Eléments de correction

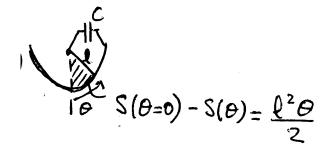
## Électromagnétisme

Le référentiel du laboratoire est muni d'un repère cartésien  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  où  $O\vec{e}_x$  désigne la verticale descendante. On réalise un pendule simple en suspendant une masselotte A de masse m=10g, à une tige conductrice rigide de masse m et de longueur l=OA=40cm. La dimension de la masselotte est négligeable devant l. La liaison pivot du pendule, en O, est supposée parfaite (sans frottement) et permet au pendule d'osciller dans le plan  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$ . La position de la tige est repérée par l'angle  $\theta$ , orienté dans le sens direct, qu'elle forme avec la verticale descendante. La continuité du circuit est assurée par un balai mettant la tige en contact en A avec un guide circulaire conducteur, lui même relié à un condensateur de capacité C=1pF. On néglige toute résistance électrique dans le circuit, ce dernier étant fermé en O. On note i(t) l'intensité qui circule dans le circuit orienté comme indiqué sur la figure ci-après.



Le balai glisse sans frotter sur le guide. Ce pendule est placé dans un champ magnétique uniforme et stationnaire  $\vec{B}=B_0\vec{e}_z$  où  $B_0=1\mathrm{T}$ . On note  $\vec{g}=g\vec{e}_x$  le champ de pensateur terrestre, d'intensité  $g\approx 10\mathrm{m.s}^{-2}$ . Le pendule, initialement immobile et formant un angle  $\theta_0>0$  avec la verticale, est abandonné sans vitesse à l'instant t=0, le condensateur étant déchargé.

1. On note  $\Phi$  le flux du champ magnétique à travers le circuit et  $\Phi_0$  sa valeur particulière lorsque  $\theta = 0$ . En exprimant  $\Phi$  en fonction notamment de  $\Phi_0$ , déterminer à l'aide de la loi de Faraday la force électromotrice e induite dans le circuit lors du mouvement du pendule. On exprimera e en fonction de l,  $B_0$ , et  $\dot{\theta}$ .



$$\Phi_0 = B_0 S(\theta = 0)$$

$$\Phi = B_0 S(\theta)$$

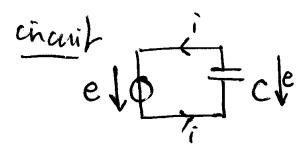
$$S(\theta = 0) - S(\theta) = \frac{l^2 \theta}{2}$$

$$\Phi_0 - \Phi = B_0 \frac{l^2 \theta}{2}$$

$$\Phi = \Phi_0 - B_0 \frac{l^2 \theta}{2}$$

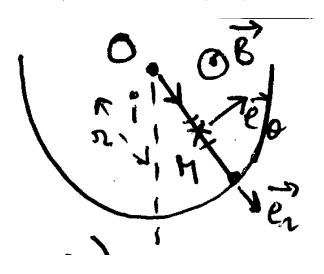
$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = \frac{B_0 l^2}{2} \dot{\theta}$$

2. En déduire l'expression de l'intensité du courant électrique i.



$$i = C \frac{de}{dt}$$
$$i = \frac{l^2 C B_0}{2} \ddot{\theta}$$

3. Exprimer le moment  $\vec{M}_{L,O}$  en O des forces de Laplace qui s'exercent sur la tige.



$$\vec{M}_{L,O} = \int_{r=0}^{l} \overrightarrow{OM} \wedge \overrightarrow{dF}$$

$$\vec{M}_{L,O} = \int_{r=0}^{l} (r\vec{e}_r) \wedge (idr\vec{e}_r \wedge B_0\vec{e}_z)$$

$$\vec{M}_{L,O} = -iB_0\vec{e}_z \int_{0}^{l} rdr = -\frac{iB_0l^2}{2} \vec{e}_z$$

4. L'équation du mouvement se met sous la forme suivante :

$$\ddot{\theta} + \omega_1^2 \sin \theta = 0$$

où  $\omega_1$  est une constante temporelle. Déterminer  $\omega_1$  en fonction de  $g, l, B_0, C$ , et m. Théorème du moment cinétique sur la bille

$$\begin{split} \frac{d\vec{L}}{dt} &= \vec{M}_{L,O} + \vec{M}_{p,O} \\ \frac{d}{dt}(ml^2\dot{\theta}\vec{e}_z) &= -\frac{iB_0l^2}{2}\vec{e}_z + \vec{M}_{p,O} \\ &= ml^2\ddot{\theta} + \frac{B_0l^2}{2} \times \frac{l^2CB_0}{2}\ddot{\theta} - (l\vec{e}_r \wedge mg\vec{e}_x).\vec{e}_z = 0 \\ &= (ml^2 + \frac{l^4CB_0^2}{4})\ddot{\theta} + lmg\sin\theta = 0 \\ \omega_1 &= \sqrt{\frac{g}{l\left(1 + \frac{l^2B_0^2C}{4m}\right)}} \end{split}$$

5. On suppose que  $\theta_0 \ll 1$ . L'intensité du courant électrique obéit à l'équation suivante :

$$\frac{d^2i}{dt^2} + \omega_2^2 i = 0$$

où  $\omega_2$  est une constante temporelle. Déterminer  $\omega_2$ .

$$\ddot{\theta} + \omega_1^2 \sin \theta = 0$$

$$\theta_0 \ll 1 \Rightarrow \theta \ll 1$$

$$\ddot{\theta} + \omega_1^2 \theta = 0$$

$$\frac{d^2 \ddot{\theta}}{dt^2} + \omega_1^2 \ddot{\theta} = 0$$

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + \omega_1^2 i = 0$$

$$\omega_2 = \omega_1$$

6. Calculer numériquement  $\omega_1$ .

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{g}{l\left(1 + \frac{l^2 B_0^2 C}{4m}\right)}}$$

$$g = 10 \text{m.s}^{-1}$$

$$l = 0, 4 \text{m}$$

$$B_0 = 1 \text{T}$$

$$C = 1 \text{F}$$

$$m = 0, 01 \text{kg}$$

$$\omega_1 = 2 \text{rad.s}^{-1}$$

### L'élément chimique Titane

Le titane est un métal relativement présent sur Terre et principalement sous forme d'oxydes : rutile  $(TiO_2)$  et ilménite  $(FeTiO_3)$ . Le titane et ses alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, anti-corrosives et catalytiques particulièrement intéressantes dans l'industrie.

7. Le numéro atomique de l'élément titane est Z=22. Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental.

La configuration électronique du titane est :

$$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^2$$

8. Préciser quels sont les électrons de valence et ceux de cœur. Citer deux ions susceptibles de se former.

Les électrons de valence sont :

 $4s^23d^2$ 

Les électrons de cœur sont :

$$1s^22s^22p^63s^23p^6$$

En cédant ses électrons de valence le titane formerait l'ion  $Ti^{4+}$ . En gardant la couche 4s à moitié pleine soit  $4s^1$  le titane formerait l'ion  $Ti^{3+}$ .

9. Justifier la position de l'élément titane dans la classification périodique : ligne et colonne.

Dans la structure électronique, le nombre quantique principal le plus élevé est n=4 donc le titane est situé à la 4ème ligne du tableau périodique.

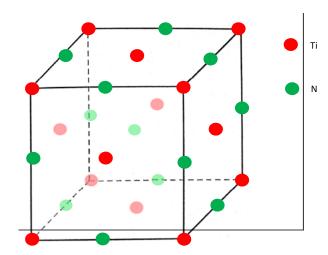
La sous-couche en cours de remplissage est la sous-couche  $3d^2$ , donc le titane est situé à la 2ème colonne du bloc d soit à la 4ème colonne du tableau périodique.

## Cristallographie du nitrure de titane NTi

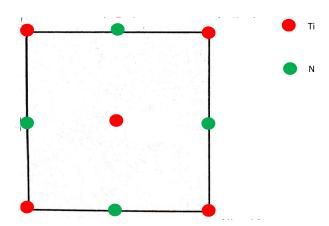
Le nitrure de titane présente un structure analogue à celle du chlorure de sodium. Les atomes de titane constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les atomes d'azote occupent les sites octaédriques.

On donne:

- Masse molaire :  $M(NTi) = 61.9 \text{ g.mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02.10^{23}~\mathrm{mol^{-1}}$
- Rayon de l'atome d'azote : R(N) = 56 pm.
- 10. Dessiner la maille élémentaire de NTi en perspective puis en projection sur un plan de face.En perspective :



#### En projection:



11. Déterminer la population en explicitant le calcul et vérifier la stœchiométrie du nitrure de titane.

Les atomes situés sur les faces appartiennent à deux mailles, ceux situés sur les arêtes appartiennent à 4 mailles et ceux situés sur les coins appartiennent à 8 mailles.

Dans une maille la population d'atomes d'azote est :

$$P_N = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

Dans une maille la population d'atomes de titane est :  $% \left\{ \left( 1,0\right) \right\} =\left\{ \left( 1,0\right) \right\} =\left\{$ 

$$P_{Ti} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

On a bien une stoechiométrie conforme à la formule brute du nitrure de titane :

$$P_N = P_{Ti}$$

12. La masse volumique du nitrure de titane est  $\rho = 5,24$  g.cm<sup>-3</sup>. Exprimer la masse volumique en fonction du paramètre de maille, puis en déduire et calculer le paramètre de la maille a.

La masse volumique du nitrure de titane est :

$$\rho = \frac{P_N M(N) + P_{Ti} M(Ti)}{N_A a^3} = \frac{P_N M(NTi)}{N_A a^3}$$

$$a = \left(\frac{P_N M(NTi)}{N_A \rho}\right)^{1/3} = 4,28.10^{-10} \text{m}$$

13. Sachant que les atomes de titane sont en contact, exprimer le rayon de l'atome de titane en fonction du paramètre de maille. Faire l'application numérique.

Les atomes de titane se touchent le long des diagonales des faces de la maille donc :

$$4R(Ti) = \sqrt{2}a$$

$$R(Ti) = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 1,51.10^{-10}$$
 m

14. Exprimer le rayon  $R_o$  d'un site octaédrique en fonction du paramètre de maille. Vérifier si un atome d'azote peut s'y insérer.

Le long d'une arête on a :

$$a = 2R(Ti) + 2R_o$$

$$R_o = \frac{a}{2} - R(Ti) = 0,63.10^{-10} \text{m}$$

Les atomes d'azote peuvent donc bien s'insérer dans les sites octaédriques car :  $R_o > R(N)$ 

### Catalyse au dioxyde de titane

Des matériaux photo-catalytiques à base de dioxyde de titane permettent d'éliminer des polluants. Une étude cinétique a été réalisée sur la dégradation d'un pesticide, de concentration C, à l'aide de dioxyde de titane. Si l'on note P le pesticide, l'équation de réaction est de la forme :

$$P \to \text{produits}$$

Temps (h)	0	5	10	20	30	40	50	60
$C (\mu \text{mol.L}^{-1})$	15,0	13,7	12,5	10,3	8,55	7,08	5,86	4,86

15. Dans l'hypothèse d'une réaction cinétique d'ordre un, donner la loi de vitesse suivie par C et en déduire après intégration une expression de C(t).

Si la réaction est d'ordre 1, la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Après intégration:

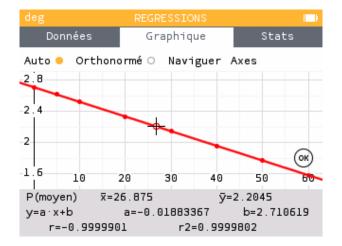
$$C(t) = C(t=0)\exp(-kt)$$

16. A l'aide des données rassemblées dans le tableau ci-dessus, vérifier que cette réaction est compatible avec une cinétique d'ordre un.

On déduit de la question précédente :

$$\ln(C) = -kt + \ln(C(t=0))$$

On trace  $\ln C$  en fonction de t et on vérifie que l'on obtient bien une droite, donc les résultats sont bien compatibles avec une cinétique d'ordre 1.



17. Donner la valeur numérique de la constante de vitesse k. L'unité de temps sera donnée en heure.

Le coefficient directeur de la droite obtenue précédemment correspond à l'opposé de la constante de vitesse donc :

$$k = 0.02 h^{-1}$$

# Étude du trichlorure de titane TiCl<sub>3</sub>

On dispose d'une solution (S) de  $TiCl_3$  dont on veut déterminer la concentration  $C_1$  en soluté apporté.

Mode opératoire :

- On introduit une prise d'essai  $E=10,0\mathrm{mL}$  de la solution (S) dans un erlenmeyer.
- On ajoute 5mL d'acide sulfurique à environ 4 mol. $L^{-1}$

- Le mélange est titré par les ions cérium Ce(IV) à la concentration molaire  $C=0{,}100$  mol. $L^{-1}$
- L'équivalence est détectée pour un volume  $V_E = 12.0$  mL à l'aide d'un indicateur coloré, la ferroïne.

On donne:

- Constante de solubilité à  $25^{\circ}\text{C}: \text{K}_s(\text{Ti}(\text{OH})_3) = 10^{-38}$
- Produit ionique de l'eau à 25°C :  $K_e = 10^{-14}$
- Potentiels standard à pH = 0 et à  $25^{\circ}$ C :

- 
$$E^{\circ}(Ce_{(aq)}^{4+}/Ce_{(aq)}^{3+}) = 1.61 \text{ V}$$

- 
$$E^{\circ}(Ti_{(aq)}^{4+}/Ti_{(aq)}^{3+}) = 0.34 \text{ V}$$

18. Donner l'équation support de la réaction de titrage.

Les demi-équations électroniques des deux couples engagés dans la réaction sont :

$$Ce^{4+}_{(aq)} + e^{-} = Ce^{3+}_{(aq)}$$
  
 $Ti^{3+}_{(aq)} = Ti^{4+}_{(aq)} + e^{-}$ 

On en déduit la réaction de titrage :

$$Ce_{(aq)}^{4+} + Ti_{(aq)}^{3+} = Ti_{(aq)}^{4+} + Ce_{(aq)}^{3+}$$

19. Exprimer puis calculer la concentration en ions titane (III)  $C_1$  en fonction de C, E et  $V_E$  A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques donc :

$$C_1E = CV_E$$

$$C_1 = \frac{CV_E}{E} = 0, 12 \text{mol.L}^{-1}$$

20. Les ions titane (III) forment un précipité d'hydroxyde de titane (III), Ti(OH)<sub>3</sub>.

Écrire la réaction de précipitation correspondante.

En exprimant la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des activités à l'équilibre en déduire une relation entre  $C_1$ ,  $[\mathrm{HO}^-]$ , et  $\mathrm{K}_s$ .

Enfin déterminer le pH de précipitation de cet hydroxyde dans la solution (S).

La réaction de précipitation est :

$$Ti_{(aq)}^{3+} + 3HO_{(aq)}^{-} = Ti(OH)_{3(s)}$$

A l'équilibre on a égalité entre constante d'équilibre et quotient de réaction :

$$K = \frac{1}{[Ti^{3+}][HO^{-}]^{3}}$$

De plus,

— à la limite de précipitation  $[Ti^{3+}] = C_1$ ,

- cette réaction est l'inverse de la réaction de dissolution  $K=\frac{1}{K_s},$
- le solvant est l'eau donc on a toujours l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau  $K_e = [H^+][HO^-]$

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{C_1 \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^3}$$

$$pH = pK_e - \frac{1}{3}pK_s - \frac{1}{3}\log_{10}C_1 = 1,6$$