



## Epreuve de Physique II-A

Durée 4 h

---

### AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de thermodynamique et un problème de chimie.

**La composition doit impérativement être faite sur deux copies séparées et numérotées séparément. Chaque copie et chaque page intercalaire doit indiquer l'indication « Thermodynamique » ou « Chimie ».**

**En thermodynamique, on joindra à la copie le diagramme complété et le tableau de valeurs.**

L'utilisation de la calculatrice est autorisée.

Chaque candidat doit disposer d'un feuille de papier millimétré.

### CHIMIE

*Les précipités seront symbolisés par X ↓. Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs.*

#### Le Titane

Voici un extrait d'un article publié récemment dans une revue économique destinée au grand public :

« Quel est le point commun entre la coque d'un sous-marin Russe et la monture des lunettes du premier ministre de la France ? Eh bien, toutes deux sont en titane. Une boutade qui résume la mutation fulgurante d'un métal longtemps réservé aux militaires et qui rencontre un vif succès dans des usages domestiques. Clubs de golf, skis, raquettes de tennis, cadres de VTT, montures de lunettes, montres, couverts ou prothèses... Ces nouveaux marchés représentent déjà 12 % de la production mondiale de titane, alors qu'ils étaient inexistants il y a cinq ans. L'exploitation industrielle du titane n'a débuté qu'en 1951.... »

Le problème proposé ci-dessous a comme objectif d'illustrer les modes d'obtention de ce métal à partir de son minéral, puis d'étudier quelquesunes de ses caractéristiques physico-chimiques ainsi que celles d'un de ses alliages.

### Données thermodynamiques

a) Potentiels standard d'oxydoréduction ( à pH = 0)



b) Constantes d'équilibres acido-basiques :



On rappelle que le produit ionique de l'eau est :  $K_e = 10^{-14}$  à 298 K.

c) Grandeursthermodynamiques de formation dans les conditions standard à 298 K

Substances	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{fus}}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{vap}}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fus</sub>	T <sub>vap</sub>
Ti(s)	--	30,7			1668	3287
Na(s)	--	51,3	2,6	89, 1	98	883
Mg(s)	--	32,7	8,5		650	1090
C(s)	--	5,7			3727	4830
CO(g)	-110,5	197,7			-205	-191
TiO <sub>2</sub> (s)	-944,0	50,6			1843	
TiCl <sub>4</sub> (s)	-513,8	87,4			1035	1500
TiCl <sub>4</sub> (l)	-804,2	252,3	10,0	36,2	-25	136
NaCl(s)	-411,2	72,1	28,2		801	1465
MgCl <sub>2</sub> (s)	-641,3	89,1	43,1		714	1412
Cl <sub>2</sub> (g)	--	223,1			-101	-34
Cu(s)	--	33,2			1083	2567

On supposera que les valeurs des enthalpies et des entropies ne dépendent pas de la température dans le domaine de température étudié.

d) Rayons atomiques

Atome	Rayon atomique (nm)	Masse molaire ( g·mol <sup>-1</sup> )
Ti	0,147	47,90
A1	0,143	26,98
Ni	0,124	58,70

e) Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : O : 16,00 ; Cl : 35,50 ; Ti : 47,90.

Enfin, les valeurs suivantes seront prises en considération :

$$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; F = 96500 \text{ C} ; (RT/F)\ln x = 0,06\log x ; N_a = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$


---

## I) Obtention de titane à partir de son minéral

Les deux principaux minéraux de titane sont le Slag (Canada), et l'Ilménite (Australie). Tous deux contiennent notamment de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , à partir duquel on isole le titane.

Dans ce but, on fait d'abord subir au minéral une carbochloration conduisant au chlorure de titane, puis on réduit celui-ci selon deux procédés industriels qu'on se propose d'étudier succinctement : le procédé Hunter et le procédé Kroll.

### 1) Carbochloration du minéral de titane

Composition des minéraux les plus utilisés :

% en masse	$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	Autres
Slag	60	16	--	11,5	12,5
Ilménite	54	--	18	22	6

a) Quel est le degré d'oxydation du titane dans les espèces chimiques  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ?

b) Quel est le degré d'oxydation du fer dans les espèces chimiques FeO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ?

La carbochloration consiste à traiter le minéral par le dichlore, en présence de coke, entre 925 °C et 1000 °C, de manière à obtenir un chlorure métallique. La réaction peut se schématiser selon l'équation suivante :



c) Sous quelle forme obtient-on  $\text{TiCl}_4$  ?

d) Montrer que cette réaction est thermodynamiquement possible à 925 °C. Est-elle totale ? Justifiez votre affirmation.

e) En supposant que l'on mette initialement en jeu une masse de 100 kg de slag, quelle masse de  $TiCl_4$  peut-on espérer isoler ?

2) Le chlorure métallique précédemment isolé est réduit, de manière à obtenir du titane sous forme d'éponge métallique.

- Le procédé Hunter (1910) met en œuvre du sodium et s'effectue à 230 °C, dans un premier temps, selon l'équation :



Puis, dans un deuxième temps, à 1000 °C, selon l'équation :



- Le procédé Kroll ( 1946) met en œuvre du magnésium et s'effectue à 900 °C sous atmosphère d'argon selon l'équation :



- Déterminer l'enthalpie standard libre des réactions (2), (3), (4). Qu'en concluez-vous ?
- Quelle masse de Ti obtient-on en partant des 100 kg initiaux de slag ?

## II) Le Titane et ses alliages : aspect cristallographique

### 1) Le Titane pur

Le Titane existe sous deux variétés allotropiques, le  $Ti_a$  et le  $Ti_b$ . Le  $Ti_a$ , stable à température et pression ordinaires, cristallise dans le mode d'empilement hexagonal compact.

a) Rappeler ce qu'est une "variété allotropique".

b) Décrire le mode d'empilement hexagonal compact ; connaissant la valeur d'un côté de l'hexagone de base,  $a = 0,295$  nm déterminer la valeur de la hauteur de l'empilement,  $c$ .

c) Calculer le rayon de l'atome de Titane dans cette espèce cristallographique, puis la compacité C du système.

On peut montrer qu'un métal est passivé lorsque l'oxyde qui se développe à sa surface peut former une couche protectrice continue : il faut pour cela que le volume molaire de l'oxyde soit supérieur au volume molaire du métal.

d) En analysant le système  $TiO_2 / Ti$ , déterminer si le titane peut être passivé par son oxyde.

Données thermodynamiques :

Masses volumiques :  $\rho(Ti_a) = 4503 \text{ kg.m}^{-3}$  ,  $\rho(TiO_2) = 4260 \text{ kg.m}^{-3}$ .

N.B. : les atomes mis en jeu sont considérés comme des sphères dures.

## 2) Structure d'un alliage du Titane, $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute  $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$ . Le Titane y est présent sous la forme  $\beta$  : son système cristallographique est le cubique faces centrées. Les atomes d'Aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de Nickel occupent les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille ainsi formée vaut :  $a = 0,589 \text{ nm}$ .

- a) Représenter la maille cubique en perspective.
- b) Déterminer la formule de l'alliage.
- c) Calculer la taille des sites octaédriques et celle des sites tétraédriques ; conclusion : l'inversion de l'occupation des sites est-elle possible ?
- d) Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage
- e) Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant :  $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$ , compacité = 0,70. A qualités mécaniques équivalentes, expliquer alors en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

## III) Diagramme potentiel-pH du Titane

### 1) Représentation du diagramme

Les espèces chimiques prises en compte sont Ti,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  : on obtient ainsi un diagramme simplifié, suffisant pour l'exploitation élémentaire qu'on envisage d'effectuer.

- a) Expliquer pourquoi on ne tient pas compte de l'espèce chimique  $\text{Ti}^{3+}$ .
- b) Tracer le «diagramme primitif», en portant en ordonnée le nombre d'oxydation de l'élément Titane dans l'espèce chimique étudiée, et en abscisse le pH.
- c) Tracer le diagramme  $E = f(pH)$ , pour des valeurs du pH variant de 0 à 14.  
La concentration en espèces dissoutes vaut  $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On prendra 1 cm pour 1 unité de pH en abscisse, et 1 cm pour 0,2 V en ordonnée.

### 2) Exploitation du diagramme

- a) Définir, puis déterminer sur le diagramme précédemment tracé les zones de corrosion, passivation et immunité du titane.
- b) Y superposer les droites des couples rédox de l'eau ; l'emploi du Titane est recommandé lorsqu'on doit utiliser un métal en atmosphère acide : peut-on expliquer simplement cette résistance à la corrosion ? Retrouve-t-on le résultat de la question II) 1 )d) ?

Fin du problème de chimie

## THERMODYNAMIQUE

**On joindra à la copie de thermodynamique le diagramme complété et le tableau de valeurs.**

### **Etude d'un équipement de production de froid à partir d'énergie solaire.**

Cette installation (voir schéma en annexe) a pour but de transformer l'énergie solaire (récupérée par le capteur plan) en « énergie frigorifique » produite au niveau de l'évaporateur.

*Le condenseur* est un échangeur qui, grâce au circuit de refroidissement, permet la condensation totale du fluide qui le traverse. On supposera cet échangeur calorifugé.

*Le détendeur* est un organe statique (qui ne comporte pas de parties mobiles) permettant d'adapter la pression donc la température à une valeur imposée. On supposera que l'évolution du fluide y est adiabatique.

*Le bouilleur* est un échangeur permettant de vaporiser totalement le fluide grâce à l'énergie thermique provenant du capteur solaire. On supposera cet élément calorifugé.

*L'évaporateur* est un échangeur où s'effectue la production de froid grâce à la vaporisation totale du fluide qui le traverse.

*La pompe* a pour but essentiel d'augmenter la pression du liquide.

**Présentation de l'installation :** L'évaporateur (producteur du froid) alimente l'échangeur E en vapeur saturante sèche à la température de 0°C ( $T_7 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ ).

Dans l'échangeur E, cette vapeur saturante sèche refroidit une partie du liquide saturant provenant du condenseur jusqu'à la température de 30°C ( $T_5 = 30^\circ\text{C} = 303 \text{ K}$ ). Ce liquide, ainsi refroidi, passe dans le détendeur pour alimenter l'évaporateur alors que la vapeur sèche du second flux (en 8) est aspirée par le compresseur. Grâce au capteur solaire, le bouilleur alimente la turbine en vapeur saturante sèche à la température de 95°C ( $T_3 = 95^\circ\text{C} = 368 \text{ K}$ ). Les deux flux sortant du compresseur et de la turbine pénètrent dans le condenseur où ils sont totalement condensés à la température de 45°C ( $T_7 = 45^\circ\text{C} = 318 \text{ K}$ ). Le liquide saturant ainsi produit est dirigé en partie vers la pompe alimentant le bouilleur, l'autre partie vers l'échangeur E.

Cette installation est totalement autonome au point de vue mécanique : *le compresseur est entraîné par la turbine*.

#### **Hypothèses :**

- Le fluide utilisé est de l'ammoniac : **on utilisera le diagramme (logP, h) de l'ammoniac remis avec le sujet pour déterminer pression, température, enthalpie massique et titre de vapeur aux points caractéristiques.**
- Les évolutions du fluide dans le compresseur et la turbine sont supposées adiabatiques réversibles.
- On négligera les pertes mécaniques dans la turbine et le compresseur.

- On négligera le travail indiqué massique absorbé par la pompe.
- Les évolutions dans les échangeurs (E, bouilleur, condenseur, évaporateur) sont supposées réversibles
- Ces échangeurs sont calorifugés (pas d'échange thermique avec l'extérieur).
- On supposera que les évolutions du fluide dans le détendeur et la pompe sont adiabatiques.
- Dans tout ce problème, les variations d'énergies cinétique et potentielle du fluide seront négligées.

**Présentation du diagramme (log P,h) :** voir schéma en annexe . C'est un diagramme comportant le logarithme de la pression P en ordonnée et l'enthalpie massique h en abscisse. On y retrouve les courbes caractéristiques suivantes :

- La courbe de saturation délimitant les différents états du fluide qui nous intéressent: le domaine vapeur humide (à l'intérieur de la courbe de saturation), le domaine liquide (à gauche) et le domaine vapeur sèche (à droite).
- Les isothermes (tracées en trait mixte). On y retrouve le palier de saturation (horizontal) où l'isotherme est confondue avec l'isobare.
- Les isotitres (tracées en trait pointillé) situées à l'intérieur de la courbe de saturation.
- Les isentropes (tracées en trait plein)

Remarque : dans le diagramme (log P,h) de l'ammoniac, la pression y est indiquée en atmosphère (atm), la température en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) et l'enthalpie massique en kcal.kg .  
On a 1 cal = 4,18 J.

**Tous les résultats du problème pourront être donnés en calories (cal).**

## Préliminaires

**1) Démontrer** que l'évolution du fluide dans le détendeur est isenthalpe.

**2) Démontrer** que les évolutions dans les échangeurs (E, bouilleur, condenseur, évaporateur) sont isobares.

**3) Démontrer** que l'évolution du fluide dans la pompe est isenthalpe.

## Etude de l'installation

**4a)** Placer les points 1, 7 et 5 sur le diagramme (logP,h) remis avec le sujet. Lire l'enthalpie massique aux points précités.

**4b)** Calculer l'enthalpie au point 8. Placer ce point sur le diagramme (logP,h).

**5a)** Placer les points 2, 3, 4, 6, 9 sur le diagramme (logP,h). On précisera les données permettant de positionner ces points sur le diagramme.

**5b)** Compléter le tableau fourni avec le sujet précisant pression (en atm.), température (en °C), enthalpie massique (en kcal.kg<sup>-1</sup>) et titre de vapeur aux points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,et 9.

### Bilan de l'installation

Sachant que le débit massique aspiré par le compresseur est unitaire, on notera m le débit massique traversant la turbine.

**6a)** Déterminer l'expression littérale du débit massique m .Calculer sa valeur numérique.

**6b)** Déterminer l'expression littérale de l'enthalpie massique au point 10. Calculer sa valeur numérique. En déduire la pression, la température et le titre de vapeur en ce point.

**7a)** L'ensemble bouilleur, turbine, condenseur et pompe forme un système moteur : calculer son rendement thermique.. Comparer ce rendement avec celui du cycle de Carnot équivalent.

**7b)** L'ensemble compresseur, condenseur, échangeur E, détendeur et évaporateur forme un système récepteur producteur de froid : calculer son efficacité frigorifique. Comparer cette efficacité avec celle du cycle de Carnot équivalent.

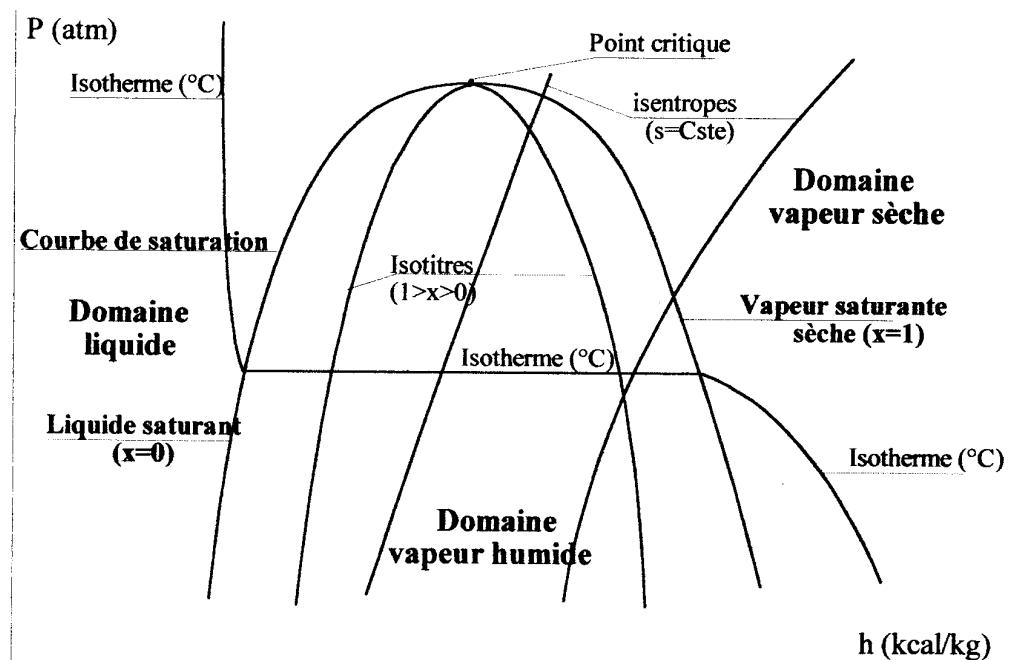
**7c)** On peut définir le rendement global de cette installation de la manière suivante :

$$\eta_{gl} = \frac{h_7 - h_6}{m(h_3 - h_2)} .$$
 Justifier cette définition. Donner la valeur numérique de ce rendement. Que pouvez vous remarquer ?

**8** Dans le condenseur , la condensation de l'ammoniac est assurée par un circuit de refroidissement ainsi défini :l'eau (définie par sa capacité thermique massique, notée c<sub>e</sub> , valant 1 kcal.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> = 4,18 kJ. kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ) y pénètre avec une température égale à 35°C (T<sub>e</sub> =35°C = 308 K) et en ressort avec une température égale à 40°C. (T<sub>s</sub> = 40°C = 313 K).

Donner l'expression littérale, puis numérique du débit massique d'eau (noté x) nécessaire au bon fonctionnement du condenseur.

**9** Dans le bouilleur, le chauffage de l'ammoniac est assuré par la circulation d'eau chaude provenant du capteur solaire : cette eau y pénètre avec une température égale à 110°C (T 'e = 110°C ) et en ressort avec une température égale à 100°C (T 's = 100°C ). Donner l'expression littérale, puis numérique du débit massique d'eau (noté y) nécessaire au bon fonctionnement du bouilleur.



Présentation sommaire du diagramme (logP,h) et de ses courbes caractéristiques

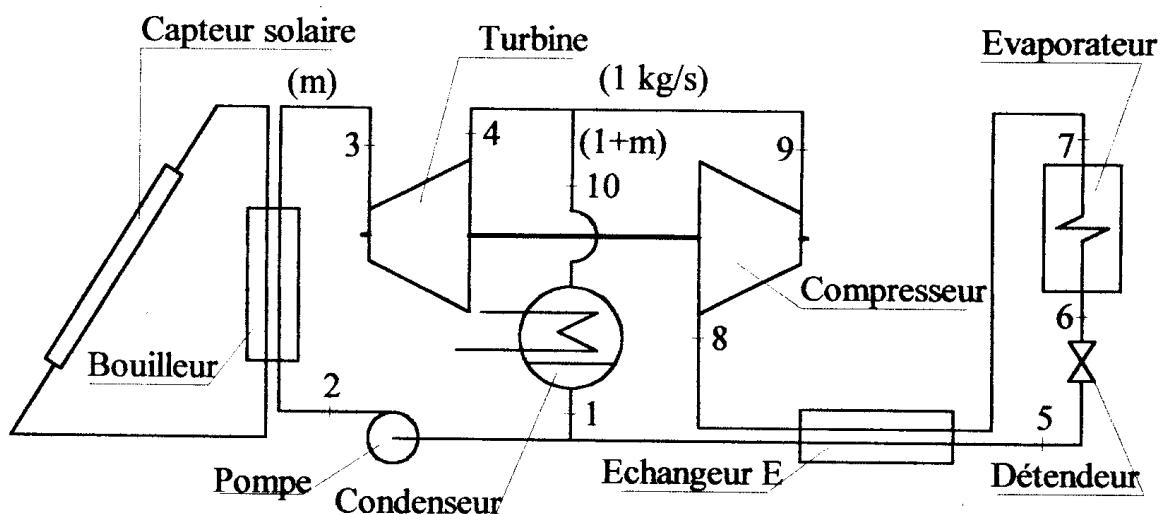


Schéma de l'installation

Feuilles jointes à rendre avec la copie :

- une feuille de papier millimétré
- diagramme log P – h de l'ammoniac
- Tableau de valeurs numériques

Diagramme log  $P$ ,  $H$  de Mollier pour l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), jusqu'à l'état critique.

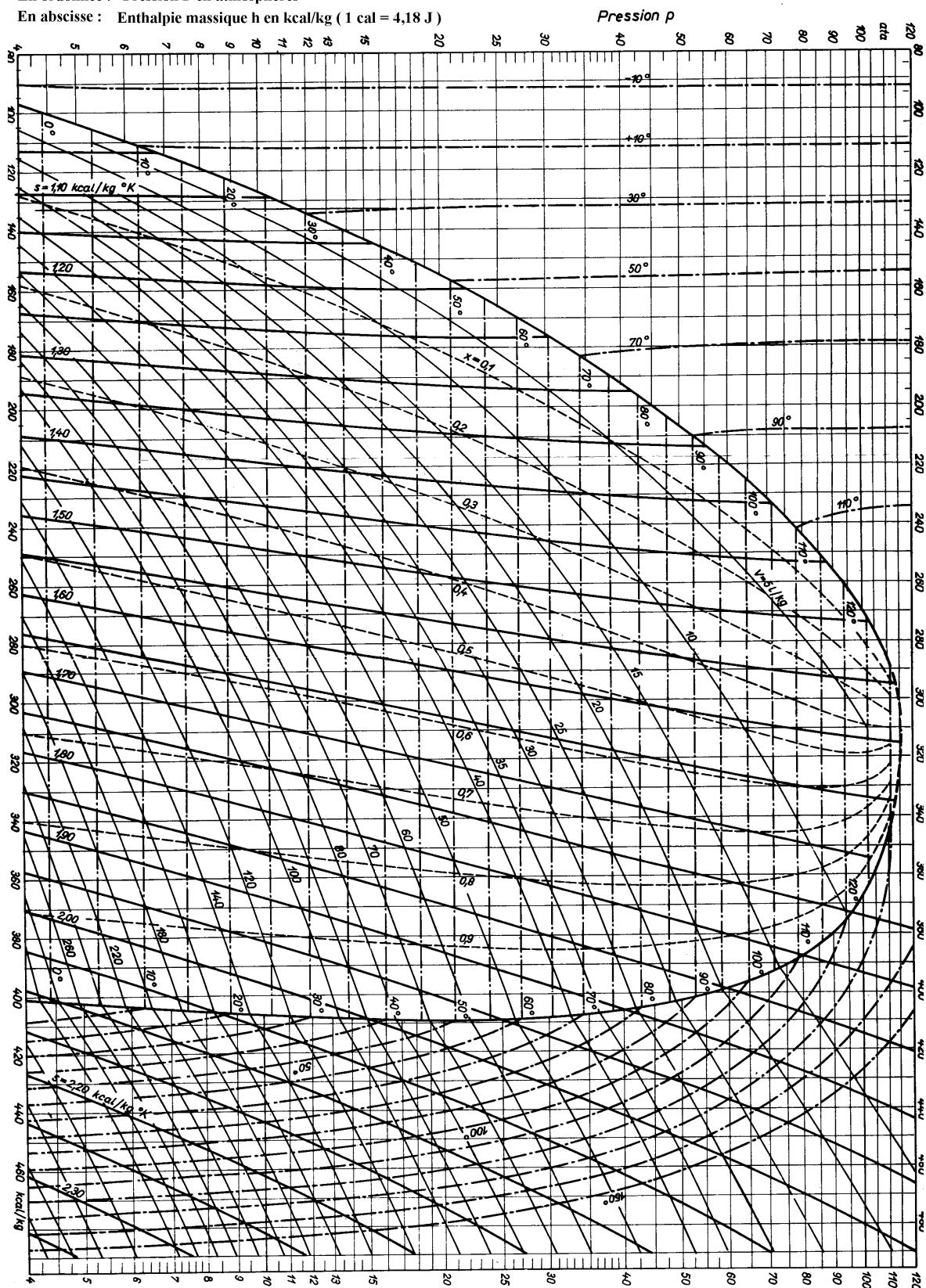
Ražnjević: Tables thermodynamiques

Extrait de: Kältemaschinen-Regeln, 5<sup>e</sup> Édition C. F. Müller Éditeur, Karlsruhe 1958

Eyrolles Éditeur, Par

En ordonnée : Pression  $P$  en atmosphères

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



# **THERMODYNAMIQUE**

## TABLEAU DE VALEURS NUMÉRIQUES

Ce tableau est à rendre avec la copie, ainsi que le diagramme  $\log P$ , h dûment complété.