
CB du 11/06 : Chimie (durée 1 heure)

Il sera accordé la plus grande importance au soin apporté à la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements.

Chaque exercice sera traité sur une copie double séparée.

Vous laisserez un espace au début de votre devoir pour la correction.

Chaque réponse devra être formulée à l'aide d'une phrase verbale (sujet - verbe - complément).

Les formules littérales doivent être **encadrés** et les applications numériques **soulignées**. La calculatrice est autorisée, le téléphone interdit.

Vous veillerez à ne pas mélanger valeur numérique et expression littérale.

Exercice 1 : Autour de la chimie du titane

Le titane a été découvert en 1791, en Cornouailles, par un pasteur anglican, Grégor, dans un minerai (FeTiO_3) nommé, par la suite, ilménite. Le titane est un métal relativement présent sur Terre et principalement sous la 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, comme le prouvent les nombreuses applications dans l'industrie.

Généralités et extraction

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Les données thermodynamiques sont regroupées dans le tableau 1.

- Q.1** Le numéro atomique de l'élément titane est $Z = 22$. Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental. Préciser quels sont les électrons de valence et ceux de cœur. Citer deux ions susceptibles de se former.
- Q.2** Préciser la position de l'élément dans la classification périodique : ligne et colonne.

Étude cristallographique du nitrure de titane NTi

Le nitrure de titane, par ses propriétés anti-corrosives, permet d'améliorer l'état de surface de certains métaux. Il est également utilisé pour ses propriétés mécaniques et électriques dans le domaine médical. Le nitrure de titane présente une 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 : $M(\text{NTi}) = 61,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
 - Rayon de l'atome d'azote : $R(\text{N}) = 56 \text{ pm}$.
- Q.3** Dessiner la maille élémentaire de NTi en perspective puis en projection cotée sur un plan de face.
- Q.4** Déterminer la population en explicitant le calcul et vérifier la stoechiométrie du nitrure de titane.
- Q.5** La masse volumique du nitrure de titane est $\rho = 5,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Exprimer puis calculer le paramètre de maille, a .
- Q.6** Exprimer le rayon de l'atome de titane en fonction du paramètre de maille. Faire l'application numérique. Vérifier l'habitabilité pour l'atome d'azote.

Utilisation du dioxyde de titane comme catalyseur

Des matériaux photo-catalytiques à base dioxyde de titane permettent d'éliminer des polluants dans un objectif de traitement des effluents urbains ou industriels. Une étude cinétique a été réalisée sur la dégradation d'un pesticide, de concentration C , à l'aide de dioxyde de titane fixé sur des fibres optiques. Les fibres optiques

servent de guide de lumière et permettent de gagner en efficacité. Si l'on note P le pesticide, l'équation de réaction est de la forme :



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

Tableau 2 - Données relatives à l'étude cinétique.

Q.7 À l'aide des données rassemblées dans le tableau 2, vérifier que cette réaction est compatible avec une cinétique d'ordre un.

Q.8 Donner la valeur numérique de la constante de vitesse k . L'unité de temps sera donnée en heure.

Étude du catalyseur Ziegler-Natta

Le trichlorure de titane, TiCl_3 , est utilisé comme catalyseur en chimie organique. 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 $E = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S) dans un erlenmeyer.
- On ajoute 5 mL d'acide sulfurique à environ $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Le mélange est titré par les ions cérium Ce(IV) à la concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- L'équivalence est détectée par un volume $V_E = 12,0 \text{ mL}$ à l'aide d'un indicateur coloré, la ferroïne.

On donne :

- Constante de solubilité à 25°C : $\text{p}K_s(\text{Ti(OH)}_3) = 38$.
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $\text{p}K_e = 14$.
- Potentiels standard à $\text{pH} = 0$ à 25°C :
 - $E^\circ(\text{Ce}^{4+}(\text{aq})/\text{Ce}^{3+}(\text{aq})) = 1,61 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Ti}^{4+}(\text{aq})/\text{Ti}^{3+}(\text{aq})) = 0,34 \text{ V}$

Q.9 Donner l'équation support de la réaction de titrage.

Q.10 Exprimer puis calculer la concentration en ions titane (III) C_1 en fonction de C , E et V_E .

Q.11 Les ions titane (III) forment un précipité d'hydroxyde de titane (III), $\text{Ti(OH)}_3(\text{s})$. Déterminer le pH de précipitation de cet hydroxyde dans la solution (S).

... **FIN** ...