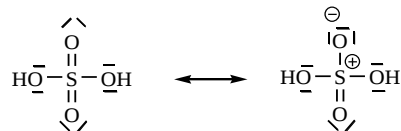


Correction G2E 2007 Chimie concours BCPST

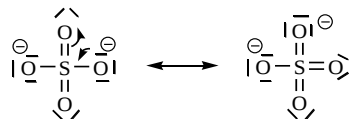
1. Des synthèses du dioxyde de titane.

1.1. Obtention du dioxyde de titane par le procédé « au sulfate ».

1.1.1. Structure de Lewis de l'acide sulfurique.



1.1.2. Ion sulfate : L'écriture de formes mésomères permet de délocaliser la charge négative sur les quatre oxygènes. La géométrie est donc un tétraèdre parfait.



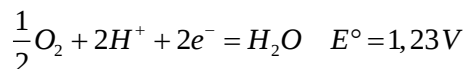
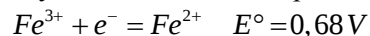
1.1.3. Ion titanyle : TiO^{2+} . Le potentiel standard du couple $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ est 0,1 V. En milieu acide le domaine de prédominance de TiO^{2+} se trouve dans le domaine de stabilité de l'eau sur le diagramme E-pH. Il est donc stable en solution aqueuse.

1.1.4. Nombre d'oxydation :

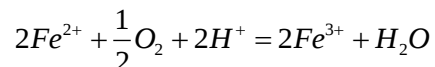
FeTiO_3 : Ti(III). TiOSO_4 : Ti(IV) $\text{TiO}(\text{OH})_2$: Ti(IV) TiO_2 : Ti(IV)

L'étape 1 est une réaction d'oxydoréduction. Les étapes 2,3 et 4 ne le sont pas.

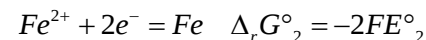
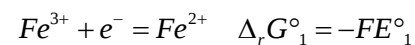
1.1.5. On observe l'oxydation des ions Fe^{2+} par l'oxygène de l'air.



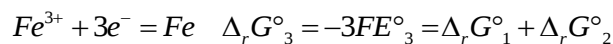
Equation bilan :



1.1.6. On réalise des combinaisons linéaires.



Soit,



Donc,

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) = \frac{E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 2(E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}))}{3} = -6,6 \cdot 10^{-2} \text{ V}$$

1.1.7. Réduction des ions Fe(III) : $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$

$$\text{Log} K^\circ = \frac{2}{0,06} (E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})) = 37,3$$

1.1.8. pH d'une solution d'acide sulfurique :

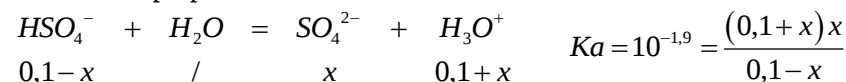
1. Les deux acidités sont fortes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{pH} = -\log(0,2) = 0,69$$

2. La seconde acidité est faible : On envisage la solution équivalente :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction prépondérante est :



La résolution de l'équation donne $x = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. A l'équilibre $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,110 \text{ mol.L}^{-1}$ et donc $\text{pH} = 0,95$.

1.1.9.1. En milieu basique, la formation de l'hydroxyde de fer (III) solide justifie l'observation de la coloration rouille.

1.1.9.2. Au début de la précipitation :

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{10^{-38}}{0,010} \right)^{\frac{1}{3}} = 10^{-12} \quad \text{pH} = 2$$

1.1.9.3. L'hydroxyde de fer (III) n'apparaît pas en milieu sulfurique car le pH est trop faible.

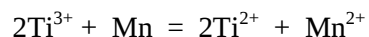
1.1.10. On réalise la filtration à l'aide d'un Büchner, surmonté d'un fritté et relié à une trompe à vide.

1.1.11.1. L'adsorption est un processus d'interaction physique entre les composés en solution et la surface du gel.

1.1.11.2. L'hydrogénation catalytique des alcènes, en présence de nickel de Raney.

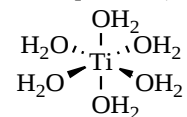
1.1.11.3. La chromatographie.

1.1.11.4. Oxydation du manganèse par les ions Ti^{3+} . Le potentiel standard du couple Ti^{3+}/Ti^{2+} est plus élevé que celui du couple Mn^{2+}/Mn . La réaction est quantitative.



1.1.12. Réaction de déshydratation : $TiO(OH)_2 = TiO_2 + H_2O$

1.1.13.1. Géométrie de type octaédrique : $Ti(H_2O)_6^{3+}$



1.1.13.2. $[Ti]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ $[Ti^{3+}]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$

1.1.13.3. L'ion Ti^{3+} absorbe dans le bleu. La couleur de la solution est donc rouge.

1.2. Obtention du dioxyde de titane :

1.2.1. Dans la réaction 1, le titane(IV) est réduit en titane métallique. Dans la réaction 2, le fer(II) est réduit en fer métallique. Dans les deux cas, le réducteur est le carbone.

1.2.2.1.

$$K_1^\circ(1600) = \frac{p(CO)_{eq,1}^2}{P^{\circ 2}} = (4,9 \cdot 10^{-3})^2 = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2^\circ(1600) = \frac{p(CO)_{eq,2}}{P^\circ} = 8,8 \cdot 10^{20}$$

1.2.2.2.

$$\Delta_r G_1^\circ(1600) = -8,31 \times 1600 \times \ln(2,4 \cdot 10^{-5}) = 1,41 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^\circ(1600) = -8,31 \times 1600 \times \ln(8,8 \cdot 10^{20}) = -6,41 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

1.2.3.

Réaction 1 :

$$\Delta_r H_1^\circ = -2 \times 110,5 + 944,7 = 723,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 30,6 + 2 \times 197,6 - 2 \times 5,7 - 50,2 = 364,2 \text{ J.mol}^{-1} K^{-1}$$

$$\Delta_r G_1^\circ(1600) = 723,7 \cdot 10^3 - 1600 \times 364,2 = 1,41 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

Réaction 2 :

$$\Delta_r H_2^\circ = -110,5 - 272,0 = -382,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^\circ = 27,3 + 197,6 - 5,7 - 57,5 = 161,7 \text{ J.mol}^{-1} K^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^\circ(1600) = -382,5 \cdot 10^3 - 1600 \times 161,7 = -6,41 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

On retrouve bien les valeurs souhaitées.

$$1.2.4.1. \Delta_r G_3^\circ = 2 \times \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ = -14,2 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$1.2.4.2. \Delta_r G_3 = -A_3 = \Delta_r G_3^\circ + RT \ln(Q_{r3}) \text{ et } Q_{r3} = 1 \text{ soit } \Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^\circ$$

1.2.4.3. Critère d'évolution : $\Delta_r G \times d\xi = -T \times \delta S_c < 0$. A 1600 K, l'enthalpie de réaction 3 est négative. Le sens de l'évolution spontanée est donc le sens de formation de $TiO_{2(s)}$.

1.2.5. Les deux réactions 1 et 2 ne peuvent pas être à l'équilibre simultanément.

Faisons comme hypothèse, la réaction 2 est à l'équilibre à l'état final et la réaction 1 n'a pas évolué : $\xi_2 = \xi_{2eq}$ $\xi_1 = 0$

Les conséquences sont les suivantes :

$$n_{CO} = \xi_{2eq} = \frac{P_{CO} V}{RT} = \frac{8,8 \cdot 10^{25} \times 1,0}{8,31 \times 1600} = 6,61 \cdot 10^{21} \geq \xi_{2max}$$

Cette hypothèse n'est donc pas correcte.

Faisons comme hypothèse, la réaction 2 est totale et la réaction 1 n'a pas évolué : $\xi_2 = \xi_{2max}$ $\xi_1 = 0$

Les conséquences sont les suivantes :

$$n_{CO} = \xi_{2max} = 100 \text{ moles}$$

$$p_{CO} = \frac{n_{CO} RT}{V} = \frac{100 \times 8,31 \times 1600}{1} = 1,33 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$n_{TiO_2} = 100 \text{ moles} \quad n_C = 200 \text{ moles} \quad n_{Ti} = 0 \text{ moles} \quad n_{Fe} = 100 \text{ moles}$$

Dans ces conditions, à l'état final :

$$Q_{r1} = \left(\frac{p_{CO}}{P^\circ} \right)^2 = 178 > K_1^\circ \quad Q_{r2} = \frac{p_{CO}}{P^\circ} = 13,3 < K_2^\circ$$

La réaction 1 doit évoluer dans le sens indirect : $\xi_{1f} = 0$ est donc compatible car il n'y a pas de titane $Ti(s)$.

La réaction 2 doit évoluer dans le sens direct : $\xi_{2f} = \xi_{2max}$ est donc compatible car il n'y a plus d'oxyde de fer $FeO(s)$.

Le procédé au coke réalise donc une réduction sélective de l'oxyde de fer en fer métallique. L'extraction du fer est vraisemblablement réalisée sous forme liquide. Ce procédé est donc efficace pour séparer les deux oxydes.

1.3. La carbochloration du dioxyde de titane ou le procédé au chlore.

1.3.1. Grandeurs standards :

$$\Delta_r H^\circ_4 = -763,2 - 2 \times 110,5 + 944,7 = -39,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_4 = 354,8 + 2 \times 197,6 - 2 \times 223,0 - 2 \times 5,7 - 50,2 = 242,4 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_4(1073) = -39,5 \cdot 10^3 - 1073 \times 242,4 = -3,0 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K^\circ_4(1073) = \exp\left(\frac{3,0 \cdot 10^5}{8,31 \times 1073}\right) = 3,9 \cdot 10^{14} \text{ L'équilibre est très déplacé dans le}$$

sens direct. La réaction est donc totale.

1.3.2. Le carbone est oxydé en monoxyde de carbone et le dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ est réduit en $\text{TiCl}_4(\text{g})$. Le titane reste au même degré d'oxydation.

1.3.3. Une distillation fractionnée permet de séparer les différents dérivés chlorés. La première fraction de distillation permet d'extraire SiCl_4 . La seconde fraction de distillation permet de recueillir TiCl_4 .

1.3.4. Grandeurs standards :

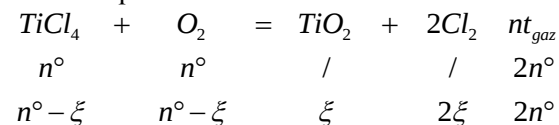
$$\Delta_r H^\circ_5 = -944,7 + 763,2 = -181,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_5 = 50,2 + 2 \times 223,0 - 354,8 - 205,1 = -63,7 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_5(1673) = -181,5 \cdot 10^3 + 1673 \times 63,7 = -7,5 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K^\circ_5(1673) = \exp\left(\frac{7,5 \cdot 10^4}{8,31 \times 1673}\right) = 219$$

1.3.5. Composition à l'équilibre :



$$K^\circ_5 = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} p_{\text{TiCl}_4}} = \frac{(2\xi_{\text{eq}})^2}{(n^\circ - \xi_{\text{eq}})^2} \text{ soit } \xi_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K^\circ_5}}{2 + \sqrt{K^\circ_5}} n^\circ = 0,88 n^\circ$$

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{TiCl}_4} = \frac{n^\circ - \xi}{2n^\circ} P = 0,06 \text{ bar} \quad p_{\text{Cl}_2} = \frac{2\xi}{2n^\circ} P = 0,88 \text{ bar}$$