

5 000231-A

**4A72-44**  
repère à reporter sur la copie

**SESSION DE 2005**

**concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés**

**section : sciences physiques**

**option : physique**

composition de chimie

**Durée : 5 heures**

*Calculatrice électronique de poche - y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

**N.B. :** *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

**Tournez la page S.V.P.**

Le sujet traite de l'élément titane, de la préparation du métal et de quelques applications de cet élément en chimie minérale et en chimie organique. Les trois parties sont totalement indépendantes.

Les deux pages en annexe contiennent certaines figures du texte qu'il convient de compléter et de rendre avec la copie. Du papier millimétré est à la disposition des candidats.

**Avertissements :**

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

*Les réponses seront systématiquement justifiées par des arguments précis et concis.*

## Données

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

**Nombre d'Avogadro :**  $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**Isotopes du titane :**

Isotope	$^{46}\text{Ti}$	$^{47}\text{Ti}$	$^{48}\text{Ti}$	$^{49}\text{Ti}$	$^{50}\text{Ti}$
Abondance atomique (%)	8,0	7,8	73,4	5,5	5,3

**Numéros atomiques :** Ti : 22 ; V : 23

**Rayons ioniques :** (en pm =  $10^{-12}$  m) :  $\text{Ti}^{4+}$  (coordination 6) : 74 et  $\text{O}^{2-}$  : 126

**Masses molaires :**  $M(\text{O}) = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Ti}) = 47,88 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Métaux	titane	chrome	fer	nickel	cuivre
Masse volumique à 25°C ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )	4,51	7,15	7,87	8,90	8,96

**Halogénures de titane :**

Halogénure	État physique à 25°C	T fusion (°C)	T ébullition (°C)
$\text{TiCl}_4$	Liquide incolore	-24	136,5
$\text{TiBr}_4$	Solide orange	38	233
$\text{TiI}_4$	Solide brun-noir	155	377

**Correspondance d'unités :**  $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  ;  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

**Données thermodynamiques :** grandeurs à 298 K et sous 1 bar, sauf indication contraire

**Changements d'états :**

Composé	$t_{\text{fusion}} (\text{°C})$	$t_{\text{ébullition}} (\text{°C})$	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$
Ti	1668	3287	16,0	429
$\text{TiO}_2$ (rutile)	1830			
$\text{TiCl}_4$	-24	136,5	9,4	35,1
Mg	650	1090		
$\text{MgCl}_2$	708	1412		

**Enthalpie de formation et entropie standard :**

Composé	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	Composé	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{Ti}_{(s)}$	-	30,7	$\text{O}_{2(g)}$	-	205

Ti <sub>(g)</sub>	469,9	180,3	C <sub>graphite</sub>	-	5,7
TiO <sub>2(s)</sub>	-945	50,3	CO <sub>(g)</sub>	-110,5	197,6
TiCl <sub>4(g)</sub>	-763	354,8	Cl <sub>2(g)</sub>	-	223

**Autres données thermodynamiques :**

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

Produits de solubilité dans l'eau :  $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38,9$  ;  $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$

Solubilité de FeSO<sub>4</sub> dans l'eau froide : 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Constante de stabilité du complexe [Fe(SCN)]<sup>2+</sup> :  $\log(\beta) = 2,3$ .

Potentils standard d'oxydoréduction à 25°C :

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

Acide sulfurique : 1<sup>ère</sup> acidité forte,  $pK_{a2} = 1,9$ .

**Méthode de Slater pour le calcul de l'énergie d'un atome poly-électronique :**

Cette méthode semi-empirique prend en compte l'effet d'écrantage de la charge du noyau vue par un électron à cause de la présence des autres électrons. Dans ce modèle, l'énergie d'une orbitale atomique vaut :

$$E_{\text{oa}} = E_0 \times (Z - \sigma_{\text{oa}})^2 / n_{\text{eff}}^2$$

où  $E_0 = -13,6 \text{ eV}$ ,  $Z$  est la charge du noyau et  $n_{\text{eff}}$  est égal au nombre quantique principal de l'orbitale atomique  $n$  lorsque  $n = 1, 2$  ou  $3$  et vaut  $3,7$  pour  $n = 4$ .

Le coefficient d'écran d'une orbitale atomique ( $\sigma_{\text{oa}}$ ) est la somme des coefficients pour chaque électron qui se déterminent à partir des valeurs résumées dans le tableau ci-dessous.

électron n°"i" (subit l'effet d'écran)	1s	0,30				
	2s, p	0,85	0,35			
	3s, p	1	0,85	0,35		
	3d	1	1	1	0,35	
	4s, p	1	1	0,85	0,85	0,35
	1s	2s, p	3s, p	3d	4s, p	
électron n°"j" (créé l'effet d'écran)						

## Partie A : Le titane et ses composés

I - L'élément titane.

I.1 - Donner la définition du terme isotope. Illustrer par un exemple.

I.2 - En faisant l'approximation que la masse molaire atomique de chacun de ses isotopes exprimée en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  est égale à son nombre de masse, calculer la masse molaire atomique de l'élément titane.

I.3 - Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental.

I.4 - On se propose de vérifier que cette configuration est bien celle de l'état fondamental en calculant la différence d'énergie entre cette configuration (notée Ti) et la configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$  (notée  $\text{Ti}^*$ ) en utilisant les règles de Slater.

a. Donner l'expression de la différence d'énergie entre ces deux configurations ( $E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti})$ ) en fonction des énergies des orbitales atomiques  $E_{3d}(\text{Ti}^*)$ ,  $E_{3d}(\text{Ti})$  et  $E_{4s}(\text{Ti})$ .

b. On donne la valeur de l'énergie de ces orbitales atomiques dans le cadre du calcul de Slater :  $E_{3d}(\text{Ti}^*) = -13,15 \text{ eV}$ ,  $E_{3d}(\text{Ti}) = -20,13 \text{ eV}$  et  $E_{4s}(\text{Ti}) = -9,86 \text{ eV}$ . Conclure quand à la position relative de ces 2 niveaux.

I.5 - Par la même méthode, on veut déterminer l'énergie de première ionisation de l'atome de titane depuis sa configuration fondamentale.

a. Définir cette énergie d'ionisation en indiquant les 2 configurations électroniques mises en jeu dans ce processus.

b. Calculer cette énergie d'ionisation par la méthode de Slater.

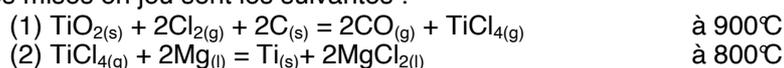
II – Les halogénures de titane.

II.1 - Donner la formule VSEPR du chlorure de titane(IV). Indiquer la géométrie de cette molécule et son caractère polaire ou non.

II.2 - Justifier l'évolution des températures de fusion et d'ébullition des halogénures de titane lorsque l'on passe de  $\text{TiCl}_4$  à  $\text{TiI}_4$ .

III – La métallurgie du titane.

Les deux principaux minerais de titane sont le rutile ( $\text{TiO}_2$ ) et l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ce dernier étant plus abondant que le rutile, une étape préliminaire permet d'extraire l'oxyde de titane de l'ilménite. Le passage de l'oxyde au métal est difficile et nécessite la mise en œuvre d'un protocole coûteux mis au point par le Luxembourgeois Kroll (1932). Ce procédé utilise les propriétés spécifiques du tétrachlorure de titane  $\text{TiCl}_4$ . On se propose d'étudier l'aspect thermodynamique de ce procédé. Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :



On obtient ainsi le métal titane sous la forme d'éponge qui est ensuite refondue pour obtenir des lingots.

La figure 1 donne le diagramme d'Ellingham, rapporté à 1 mol de dioxygène, pour quelques composés.

III.1 - Rappeler le principe de construction du diagramme d'Ellingham. Indiquer comment on l'utilise pour prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique à l'aide des couples  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ . Une démonstration précise est attendue.

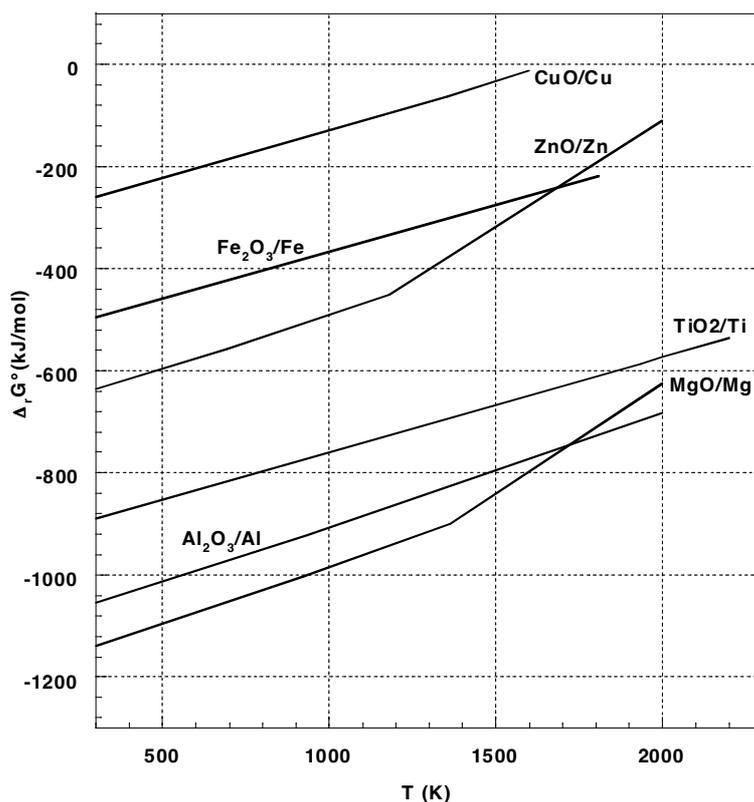


Figure 1 : diagramme d'Ellingham pour quelques couples Oxyde/Métal tracé pour 1 mol de dioxygène.

III.2 - Expliquer pourquoi la réduction directe de l'oxyde de titane par un métal n'est pas utilisée ?

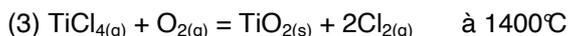
III.3 - Beaucoup d'oxydes de métaux peuvent être réduits par le carbone. Dans les conditions opératoires utilisées, c'est le couple CO/C qui est mis en jeu.

- Tracer la courbe d'Ellingham pour ce couple dans le domaine de température 500-2000 K sur la figure 1 reproduite en annexe, à rendre avec la copie.
- Montrer que la réduction de TiO<sub>2</sub> est possible et estimer graphiquement la valeur de la température d'inversion de cette réaction.

III.4 - En fait, cette réaction n'est pas utilisée industriellement. On s'intéresse ici à l'équilibre (1) mis en œuvre dans le procédé Kroll.

- En utilisant l'approximation d'Ellingham, montrer que cet équilibre est favorisé dans le sens direct quelque soit la température.
- Pourquoi utilise-t-on une température de 900°C, qui est une température intermédiaire en métallurgie ?
- Comment peut-on séparer le chlorure de titane du mélange réactionnel à la suite de cette première étape ?

III.5 - Le procédé au chlore est aussi utilisé pour préparer le dioxyde de titane pur selon la réaction suivante :



On étudie cet équilibre à la température de 1400°C à laquelle la constante d'équilibre vaut  $K' = 230$ . Le volume total de l'enceinte est de 100 L.

- On part d'un mélange formé de 2 mol de chacun des réactifs TiCl<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>. Déterminer les quantités de matière de tous les constituants ainsi que les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

- b. 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 ?
- c. Quel est l'effet d'une variation de pression totale, à composition constante et température constante, sur l'équilibre (3) ?

#### IV - Synthèse du dioxyde de titane par le "procédé au sulfate"

Le minerai utilisé contient surtout le minéral ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) dans lequel l'élément fer est au degré d'oxydation +II mais aussi de l'oxyde de fer(III) en quantité non négligeable. Les étapes de ce procédé sont les suivantes :

Attaque à chaud du minerai par l'acide sulfurique concentré : les ions fer(II) et fer(III) passent en solution et l'élément titane donne des ions titanyle  $\text{TiO}_{\text{aq}}^{2+}$ .

Réduction des ions fer(III) en ions fer(II)

Précipitation du sulfate de fer(II) par refroidissement

Hydrolyse des ions titanyle à l'ébullition de la solution : il se forme l'hydroxyde de titanyle ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) à l'état solide.

Calcination de l'hydroxyde de titanyle pour obtenir le dioxyde de titane pur.

##### IV.1 - Solution d'acide sulfurique.

- a. Quelles sont les espèces prépondérantes présentes dans une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée ( $c > 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ?
- b. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration introduite de  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- c. Peut-on de la même façon calculer le pH d'une solution concentrée ? Justifier.

##### IV.2 - Si la solution est assez concentrée en ions fer(II), on observe la formation d'un précipité de sulfate de fer(II) lors du refroidissement de la solution.

- a. Quelle conclusion peut-on en tirer sur une grandeur thermodynamique liée à cet équilibre de précipitation ?
- b. Compte tenu de la réponse à la question IV.1, écrire l'équilibre de précipitation de  $\text{FeSO}_4$  à partir de la solution en milieu sulfurique concentré.

##### IV.3 - Élimination des ions fer(III).

Pour éviter la formation d'hydroxyde de fer(III) lors de l'hydrolyse des ions titanyle, il est nécessaire d'éliminer les ions  $\text{Fe}^{3+}$  présents dans la solution.

- a. Déterminer le pH d'apparition de l'hydroxyde de fer(III) lorsqu'on ajoute, sans variation de volume, de la soude concentrée à une solution d'ions fer(III) de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- b. Proposer une autre méthode pour éliminer les ions fer(III) de la solution sans ajouter de nouvelles impuretés à la solution. Donner le nom de ce procédé.
- c. Pour vérifier l'absence d'ions fer(III) dans la solution, on réalise le test utilisant les ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$ . À 10 mL de la solution à analyser, on ajoute  $10 \mu\text{mol}$  de thiocyanate de potassium ( $\text{KSCN}$ ). Quelle est la concentration limite de détection des ions fer(III) sachant que la coloration est visible si la concentration de l'espèce colorée est supérieure à  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ?

#### V - La structure cristalline du dioxyde de titane.

Le dioxyde de titane existe sous différentes variétés allotropiques. On se propose ici d'étudier la structure de la forme rutile. Sa structure dérive d'un empilement hexagonal quasi compact d'anions  $\text{O}^{2-}$  dans lequel les cations occupent la moitié des sites octaédriques.

On considère pour l'instant une structure hexagonale compacte formée d'un seul type d'atomes considérés comme des sphères dures de rayon R.

V.1 – Compléter la figure 2 (sur l'annexe à rendre avec la copie) afin de représenter le mode d'empilement des plans d'atomes successifs dans une telle structure hexagonale compacte.

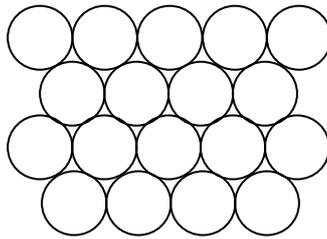


Figure 2 : Premier plan atomique dans un empilement compact.

V.2 - Situer les sites tétraédriques et octaédriques sur cette figure.

V.3 - Maille dans une structure hexagonale.

- Dessiner la maille conventionnelle que l'on utilise pour décrire une structure hexagonale dans le cas général.
- Indiquer les relations particulières vérifiées par les paramètres d'une telle maille ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). On ne demande pas de calculer la hauteur de la maille de la structure hexagonale compacte.
- Quel est le nombre de nœuds par maille ?

V.4 – Maille conventionnelle de la structure hexagonale compacte

- Dessiner la position des atomes dans la maille en représentant la position du centre des atomes.
- Indiquer le nombre d'atomes par maille.

V.5 - L'empilement hexagonal compact a la même compacité que la maille cubique faces centrées et les sites interstitiels sont de même nature. Utiliser cette analogie pour calculer la taille d'un site octaédrique en fonction du rayon atomique R des atomes de l'empilement.

V.6 - Dans le cas du dioxyde de titane  $TiO_2$ , montrer que la condition de stabilité de l'empilement est satisfaite à partir des rayons ioniques de  $Ti^{4+}$  et  $O^{2-}$ .

En réalité, la structure de  $TiO_2$  rutile est décrite dans une maille quadratique ( $a = b = 459,4$  pm et  $c = 295,9$  pm et les 3 angles sont droits) ; elle est donnée sur la figure 3.

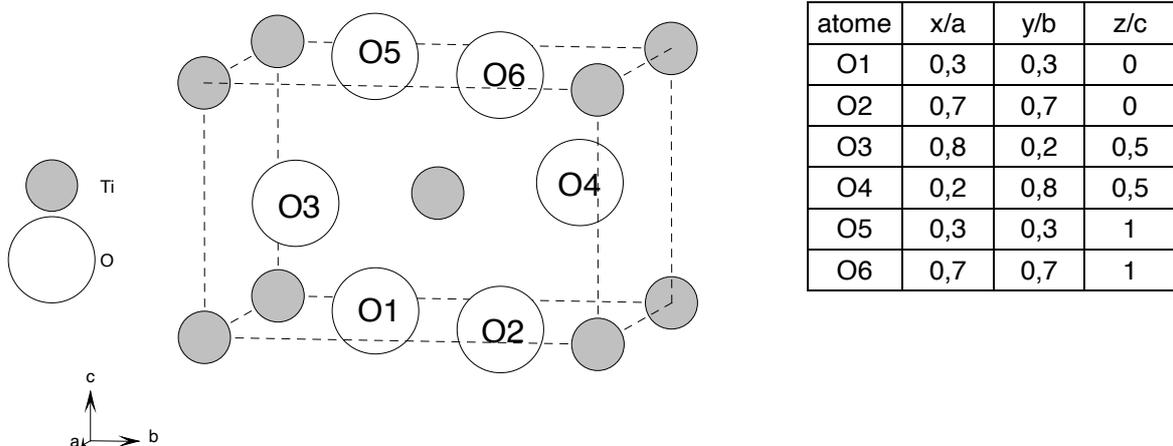


Figure 3 : détail de la structure cristalline de  $TiO_2$  rutile. Les atomes de titane sont situés aux sommets et au centre de la maille. Les coordonnées réduites ( $x/a, y/b, z/c$ ) des atomes d'oxygène sont données dans le tableau.

V.7 – Contenu de la maille.

- Montrer que la répartition des atomes donnée par cette figure et par le tableau des coordonnées atomiques est bien en accord avec la formule  $\text{TiO}_2$ .
- Calculer la masse volumique de  $\text{TiO}_2$ .

Pour déterminer les paramètres de maille d'un composé cristallisé, on utilise la technique de diffraction des rayons-X sur poudre. Dans un cristal, les plans réticulaires d'indice de Miller ( $hkl$ ) sont séparés d'une distance  $d_{hkl}$ . La figure 4 donne une définition géométrique des indices de Miller qu'il n'est pas indispensable de connaître pour la suite.

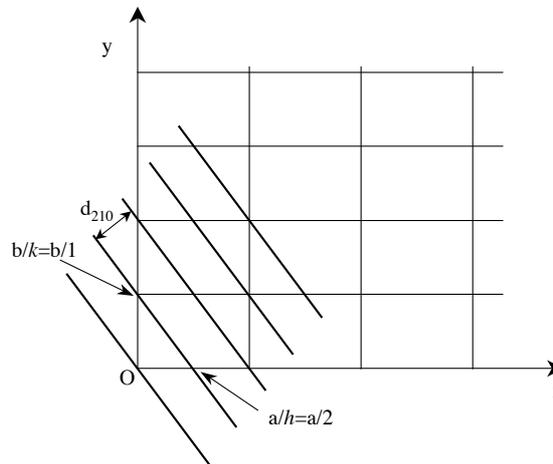


Figure 4 : définition géométrique des indices de Miller. Pour plus de clarté, la figure donne la projection du réseau dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . L'exemple donné correspond aux indices  $(2\ 1\ 0)$ , c'est-à-dire que  $h=2$  et  $k=1$  et  $l=0$ . L'un des plans de cette famille coupe les axes en  $a/h = a/2$ ,  $b/k = b/1$  et est parallèle à  $\vec{c}$ .

Dans le cas d'une symétrie quadratique, la distance inter-réticulaire pour la famille de plans ( $hkl$ ) est égale à :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2}}$$

Tous les plans correspondant à la même distance inter-réticulaire contribuent à la raie de diffraction située à l'angle  $\theta_{hkl}$  donné par la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \times \sin\theta_{hkl} = \lambda.$$

Une poudre est formée d'un ensemble de petits cristaux orientés dans toutes les directions. C'est ainsi que toutes les familles de plans ( $hkl$ ) peuvent donner une raie de diffraction dans un diagramme de poudre. Dans le cas de  $\text{TiO}_2$  rutile on obtient le diagramme de la figure 5 (la longueur d'onde des rayons X utilisés est  $\lambda = 154,06$  pm).

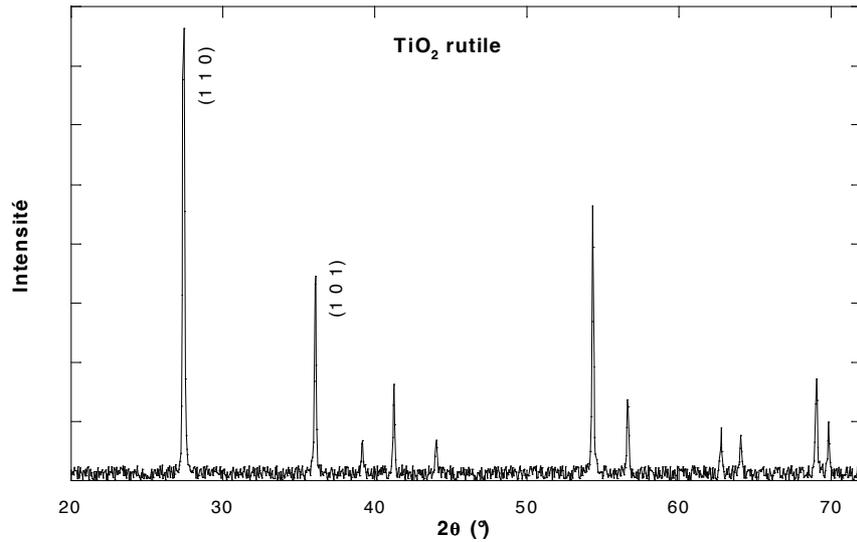


Figure 5 : diagramme de diffraction des rayons-X pour un échantillon de  $\text{TiO}_2$ . L'abscisse est donnée en fonction de l'angle  $2\theta$ , où  $\theta$  est l'angle de Bragg.

V.8 - Les deux premières raies du diagramme de diffraction correspondent respectivement aux indices (1 1 0) et (1 0 1). Calculer  $d_{hkl}$  et en déduire la valeur précise de l'angle de diffraction ( $2\theta_{hkl}$ ) pour ces deux raies.

V.9 - Le dioxyde de vanadium existe sous une forme allotropique isotype de  $\text{TiO}_2$  rutile. Cela signifie que les atomes occupent des positions très proches dans les deux structures. Par contre, la maille n'a pas exactement la même taille. Sur le diagramme de diffraction du dioxyde de vanadium, les deux premières raies sont situées en  $2\theta = 27,67^\circ$  et  $2\theta = 37,09^\circ$ .

- a. Déterminer les paramètres de maille de cette variété de dioxyde de vanadium.
- b. Justifier l'évolution des paramètres de maille observée lorsque l'on passe de  $\text{TiO}_2$  à  $\text{VO}_2$ .

## Partie B : Les applications du titane et de ses composés

I – Les Alliages contenant du titane.

I.1 – Généralités

- Indiquer les avantages de l'utilisation du titane en construction mécanique.
- Citer les deux types d'alliages que l'on peut rencontrer lorsque l'on mélange deux métaux et préciser quelles sont les conditions structurales favorables à chacun des ces deux types.

I.2 – On considère maintenant le diagramme binaire fer-titane donné sur la figure 6, limité au domaine compris entre le fer pur et le composé défini de formule chimique TiFe. À l'état solide, le titane est légèrement soluble dans le fer pour des températures supérieures à 600°C. Il se forme alors une solution solide notée  $\alpha$ .

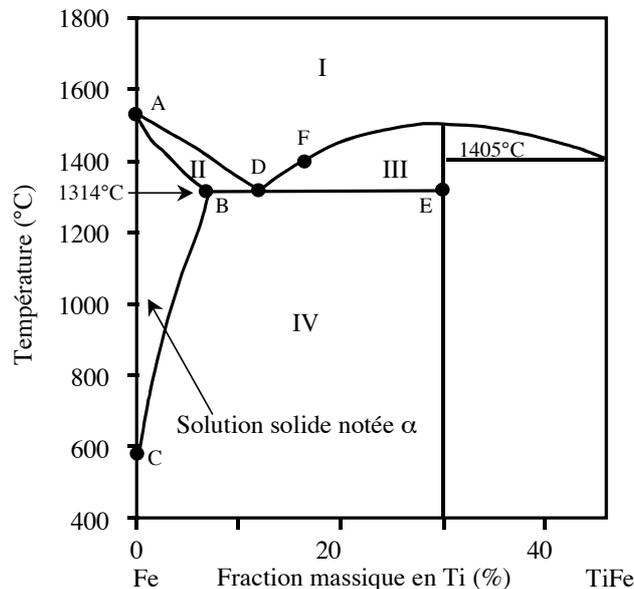


Figure 6 : partie du diagramme solide-liquide fer-titane ( $0 \leq w(\text{Ti}) \leq 0,46$ )

N.B - : le diagramme est gradué en pourcentage massique en titane.

- Déterminer la composition molaire du composé défini correspondant à l'abscisse  $w(\text{E}) = 0,30$ . En déduire la formule chimique de ce composé.
- Indiquer la nature des phases en présence dans les domaines I à III.
- Même question pour le domaine IV en considérant les cas  $T < 600^\circ\text{C}$  et  $T > 600^\circ\text{C}$ .
- Calculer la variance d'un mélange de composition en titane comprise entre  $w(\text{B}) = 0,075$  et  $w(\text{E}) = 0,30$  à la température de  $1314^\circ\text{C}$ . Que peut-on déduire de cette valeur ?
- Donner l'allure de la courbe de refroidissement que l'on obtient en partant d'un mélange à  $1700^\circ\text{C}$  pour les deux compositions suivantes :  $w(\text{D}) = 0,125$  et  $w = 0,20$ .
- On porte 100 g d'un mélange de composition  $w(\text{Ti}) = 0,20$  à la température de  $1400^\circ\text{C}$ . Quelle est la masse de titane à l'état liquide ? On précise que le point F a pour coordonnées ( $w(\text{F}) = 0,17$  ;  $T(\text{F}) = 1400^\circ\text{C}$ ).

## II - Cinétique de la photo-catalyse par $\text{TiO}_2$ .

Des études récentes ont montré l'intérêt que présente l'utilisation du dioxyde de titane en tant que semi-conducteur permettant la photo-décomposition des agents organiques potentiellement dangereux aussi bien dans les eaux destinées à la consommation humaine que dans les eaux usées. Le solide, sous la forme de très petite particules, est mis en suspension dans la solution à traiter. L'absorption de la lumière par ce semi-conducteur entraîne l'excitation d'un électron qui peut ainsi se déplacer dans le solide et permettre à des réactions d'oxydoréduction de se produire avec les molécules organiques adsorbées à la surface de la particule.

Le bilan de ce processus complexe est en fait une oxydation des molécules organiques par le dioxygène présent en solution. La photo-décomposition d'une substance organique est considérée complète si les produits de la réaction sont  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , selon la nature des éléments chimiques contenus dans la molécule organique de départ. On parle alors de minéralisation totale du polluant.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la photo-décomposition on utilise des molécules modèles comme des colorants organiques. La solution contenant le colorant et la suspension de  $\text{TiO}_2$  est éclairée par une lampe UV et est laissée au contact de l'air afin de maintenir la concentration en dioxygène constante. On se propose d'analyser les résultats obtenus avec le rouge de Congo, l'alizarine S et le bleu de méthylène.

II.1 - L'activité du dioxyde de titane pour la photo-décomposition n'est significative que si la taille des particules est inférieure à 100 nm (en diamètre). Proposer une explication à cette constatation.

II.2 - La concentration en colorant est mesurée par la technique de l'absorption UV-visible d'un prélèvement de la solution au cours de la réaction. La figure 7 donne le spectre d'absorption du bleu de méthylène en solution dans l'eau.

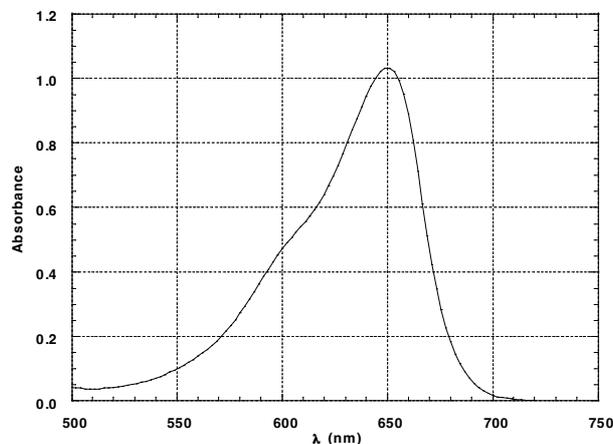


Figure 7 : spectre d'absorption du bleu de méthylène.

- Quelle longueur d'onde faut-il utiliser pour faire l'étude cinétique dans le cas du bleu de méthylène. Justifier.
- Rappeler la loi de Beer-Lambert en donnant la signification et l'unité habituellement utilisée pour chaque terme.
- Montrer que si cette loi s'applique, on peut effectivement suivre la cinétique de la réaction de photo-décomposition par la mesure de l'absorbance d'un prélèvement. On précise que tous les produits de cette décomposition sont incolores.

II.3 - On s'intéresse au cas du bleu de méthylène dont la formule brute est  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ . La formule développée est donnée sur la figure 8.

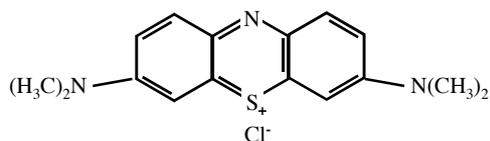


Figure 8 : formule développée du bleu de méthylène.

- Écrire et équilibrer l'équation de la minéralisation totale de ce colorant.
- Cette réaction peut-elle être un processus élémentaire ? Justifier.
- En supposant que cette réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif, quel est l'expression générale de la vitesse de disparition du bleu de méthylène ?

II.4 - La figure 9 donne l'évolution au cours du temps de la concentration en colorant pour les trois expériences étudiées.

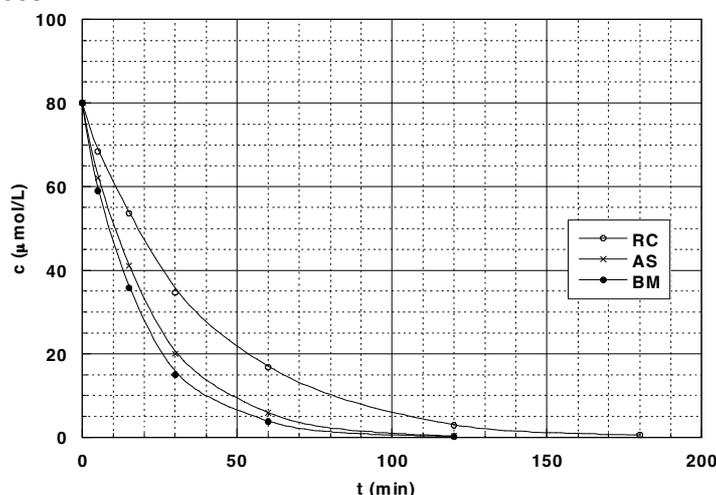


Figure 9 : étude cinétique de la photo-décomposition du rouge de Congo (RC), de l'alizarine S (AS) et du bleu de méthylène (BM) en présence de  $TiO_2$  à la température de 293 K. Pour tous les colorants, la concentration à  $t = 0$  est égale à  $80 \mu\text{mol/L}$ .

Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la concentration en colorant en fonction du temps dans le cas du bleu de méthylène.

t (min)	0	5	15	30	60	120
[BM] ( $\mu\text{mol/L}$ )	80,0	58,9	35,8	15,1	3,8	0,2

- Déterminer la vitesse de disparition du rouge de Congo à la date  $t = 50$  min.
- Comment peut-on montrer graphiquement, à partir de cette figure, que la réaction est du premier ordre ? On prendra le cas du rouge de Congo pour illustrer cette méthode (on pourra utiliser la figure donnée en annexe).
- À partir des données du tableau, vérifier par une autre méthode, que cette hypothèse est juste dans le cas du bleu de méthylène.
- En déduire le temps de demi-réaction de la réaction de décomposition du bleu de méthylène dans les conditions de l'expérience.

III - La réaction de décomposition d'une espèce organique peut aussi être suivie par la mesure d'une grandeur appelée Demande Chimique en Oxygène (DCO). Par définition, la DCO correspond à la masse du dioxygène (exprimée en mg) dissous dans l'eau, nécessaire à l'oxydation ultime de cette

molécule organique par litre de solution. L'une des méthodes utilisées pour déterminer la DCO d'une solution est basée sur l'oxydation de l'espèce organique par un excès d'ions dichromate. On ajoute la solution d'ions dichromate à un prélèvement de la solution à doser. Lorsque la réaction d'oxydation est terminée, on dose l'excès de réactif par une solution de Fe(II) de concentration connue. Tout ce protocole est réalisé à l'aide d'une verrerie de micro-chimie afin d'utiliser la plus faible quantité possible de réactifs.

III.1 - Le dichromate de potassium est une substance dangereuse.

- a. Quelle est la nature du risque encouru en manipulant ce produit chimique ?
- b. Comment se protéger de ce risque ?
- c. Dans un laboratoire d'enseignement, comment peut-on traiter les solutions de dichromate de potassium usagées afin de diminuer le risque chimique ?

III.2 - Déterminer l'expression qui donne la DCO d'une solution en fonction de la quantité de matière en ions dichromate ( $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  en  $\mu\text{mol}$ ) réellement utilisée dans la première étape et du volume du prélèvement  $V_p$  (donné en mL) de cette solution.

III.3 - Justifier le fait d'avoir choisi un dosage par excès d'ions dichromate.

III.4 - Dans le protocole, il est précisé que la solution de dichromate de potassium doit être acidifiée.

- a. Justifier cet aspect du protocole.
- b. Quel est l'acide que l'on utilise à cette fin ? Justifier ce choix.

III.5 - On veut déterminer la DCO de la solution préparée pour suivre la photo-décomposition du bleu de méthylène. Le protocole précise de prélever 2,00 mL de cette solution à laquelle on ajoute 2,00 mL de solution d'ions dichromate de concentration  $c_1 = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . La solution d'ions fer(II), utilisée pour doser l'excès de réactif a pour concentration  $c_2 = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

- a. Écrire l'équation de la réaction de dosage des ions dichromate par les ions fer(II).
- b. Donner la définition de l'équivalence d'un dosage dans le cas général.
- c. Déterminer quelle valeur maximale de DCO ce protocole permet de déterminer.
- d. Comment peut-on s'assurer que la réaction d'oxydation de l'espèce organique est complète ?
- e. Sachant que le volume équivalent de ce dosage est de 2,72 mL, déterminer la DCO pour la solution de bleu de méthylène. Comparer avec la valeur attendue sachant que la concentration en bleu de méthylène est  $c_o = 80 \mu\text{mol/L}$ .

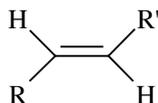
## Partie C : Utilisation du titane en chimie organique

Le titane entre dans la composition de nombreux catalyseurs en chimie organique. Nous étudierons ici une synthèse stéréosélective d'hexoses à partir d'une synthèse asymétrique d'époxyde mise au point par Sharpless (Prix Nobel 2000).

I – Les époxydes.

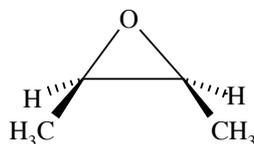
I.1 - Synthèse d'un époxyde à partir d'un alcène.

a. Proposer une méthode de synthèse d'un époxyde à partir de l'alcène suivant :



b. Montrer que l'on obtient en général un mélange de stéréoisomères et préciser la relation de stéréoisomérisation entre eux.

I.2 - On considère l'époxyde suivant :



a. Par hydrolyse de cet époxyde on obtient un diol : proposer un mécanisme en milieu basique, en précisant la stéréochimie.

b. Obtient-on le même résultat en milieu acide ? Justifier la réponse.

c. En RMN  $^1\text{H}$ , combien de signaux obtiendrait-on pour cet époxyde ? Préciser leur multiplicité.

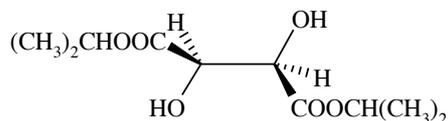
d. Donner la formule semi-développée du produit obtenu par action de l'organomagnésien  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-Br}$  sur cet époxyde, après hydrolyse ? Le mécanisme n'est pas demandé.

I.3 - Il existe d'autres méthodes d'obtentions des diols à partir des alcènes : en proposer une, en précisant la stéréochimie.

II - La synthèse stéréosélective des époxydes proposée par Sharpless a été réalisée à partir d'un alcool allylique en présence d'un complexe chiral à base de titane. Ce complexe fait intervenir, selon les cas, le (+)-tartrate de diisopropyle ou le (-)-tartrate de diisopropyle, que l'on notera respectivement (+)-DIPT ou (-)-DIPT.

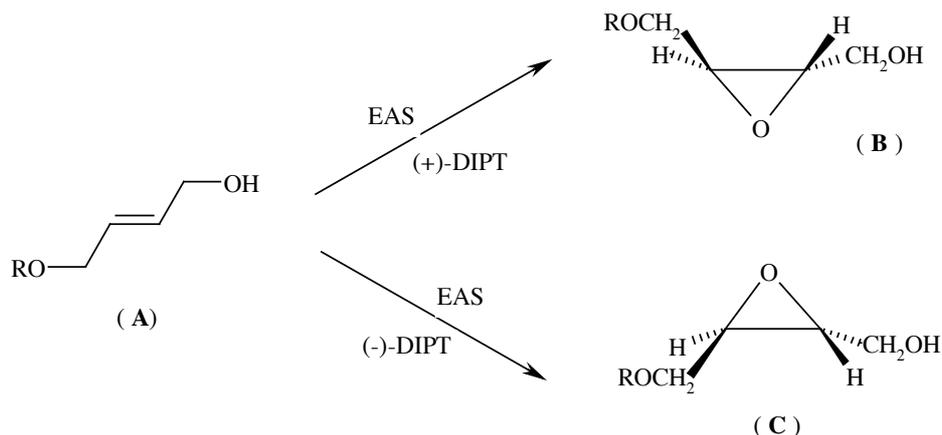
II.1 - Quelle est la signification de (+) ou (-) ?

II.2 - La formule du (+)-tartrate de diisopropyle est :



Quelle est la configuration des carbones asymétriques ?

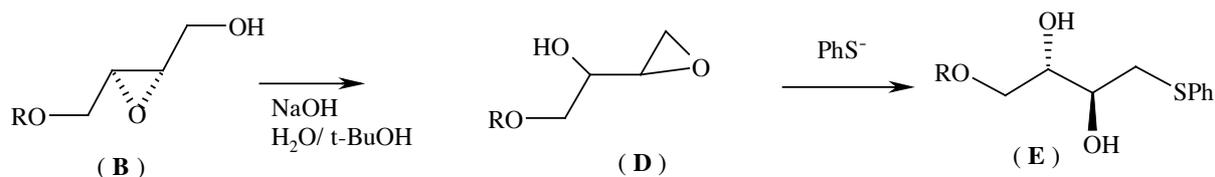
III - Le mécanisme de l'époxydation asymétrique de Sharpless (que l'on notera **EAS**) est complexe : il fait intervenir une association entre le tartrate, le titane, et la fonction alcool de l'alcool allylique ; on ne donnera que le résultat (le rendement est significatif dans chaque cas) obtenu à partir du composé (**A**) représenté ci-dessous :



Le stéréoisomère obtenu dépend donc de la nature du DIPT utilisé. La suite est effectuée à partir de (B).

III.1 - Dans la molécule (A), R représente le groupement  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$  que l'on pourra noter  $\text{Ph}_2\text{CH}-$  où Ph est le symbole du noyau benzénique. Donner le nom de (A) en nomenclature systématique.

III.2 - L'hydrolyse du composé (B) est réalisée en milieu basique, et en présence de  $\text{PhS}^-$ , ion phénylthiolate. On a pu mettre en évidence les transformations successives (réarrangement de Payne) :

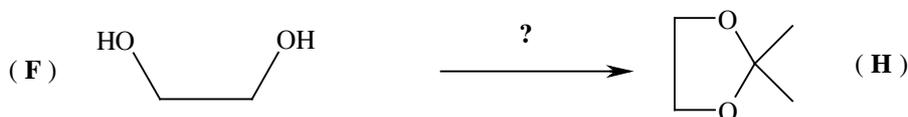


- La présence du noyau benzénique augmente-t-elle ou diminue-t-elle l'acidité de  $\text{Ph-SH}$  par rapport à un thiol  $\text{RSH}$  (R étant un groupement alkyle) ? Justifier la réponse.
- Dans le schéma précédent, la stéréochimie (D) n'est pas explicitée. Proposer un mécanisme pour ces deux transformations, permettant de justifier l'obtention majoritaire du stéréoisomère (E).

IV - L'étape suivante nécessite la protection du diol.

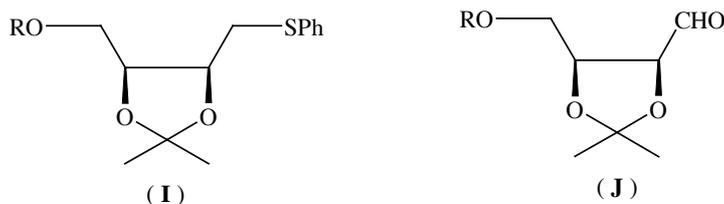
IV.1 - Citer un exemple de réaction de protection d'un groupement fonctionnel (ne faisant pas intervenir de diol), en précisant les caractéristiques voulues dans une réaction de ce type.

IV.2 - Le diol est protégé par la formation d'un acétal.

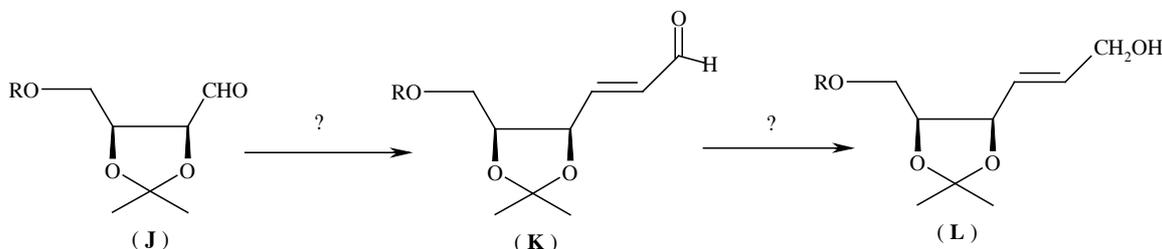


- Sur l'exemple de l'éthanediol (F), préciser le réactif (G) nécessaire et écrire l'équation de la réaction pour obtenir l'acétal (H) représenté ci-dessus.
- Sachant que dans un cas général, la réaction de formation d'un acétal à partir d'une mole de (G) et de deux moles d'alcool  $\text{ROH}$  est une réaction équilibrée peu en faveur de l'acétal, pourquoi dans le cas ci-dessus (formation d'un acétal cyclique) l'équilibre est-il beaucoup plus en faveur de l'acétal ?
- Citer un moyen pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'acétal.

On obtient ainsi à partir de (E) le composé (I). Par une suite de réactions que l'on ne détaillera pas, le groupement  $\text{CH}_2\text{-SPh}$  est transformé en  $\text{CHO}$  : on obtient ainsi (J) :



IV.3 - (J) subit les transformations suivantes :



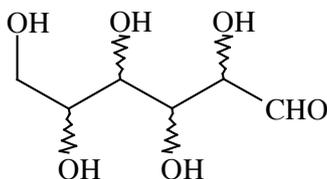
- Nommer la réaction de passage de (J) à (K). Quel est le réactif utilisé ?
- Quel réactif peut-on utiliser au laboratoire pour transformer un aldéhyde RCHO en alcool primaire RCH<sub>2</sub>OH ?

V - A partir de (L), qui est encore un alcool allylique, on effectue la même suite de réactions :

- époxydation asymétrique de Sharpless en présence de (+)-DIPT: obtention de (M)
- hydrolyse en présence de soude et de PhS<sup>-</sup> : obtention de (N)
- acétalisation du diol : obtention de (O)
- transformation en plusieurs étapes du groupement -CH<sub>2</sub>SPh en CHO : obtention de (P)

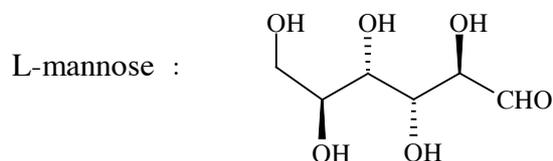
V.1 - Ecrire les formules spatiales des composés (M), (N), (O), (P)

V.2 - L'hydrolyse des fonctions acétal ainsi que la transformation du groupe OR en alcool permet d'obtenir un hexose, qui est un stéréoisomère du glucose, l'allose :



Préciser sur ce schéma la position des groupements OH, en justifiant votre réponse.

V.3 - On cherche à obtenir le L-mannose, un autre stéréoisomère du glucose :



- Quelle est la signification de L dans L-mannose ? Justifier en donnant une représentation.
- En partant du même composé initial (A) proposer une synthèse multiétapes utilisant le même type de réactions permettant d'obtenir le L-mannose.

ANNEXE à rendre avec la copie

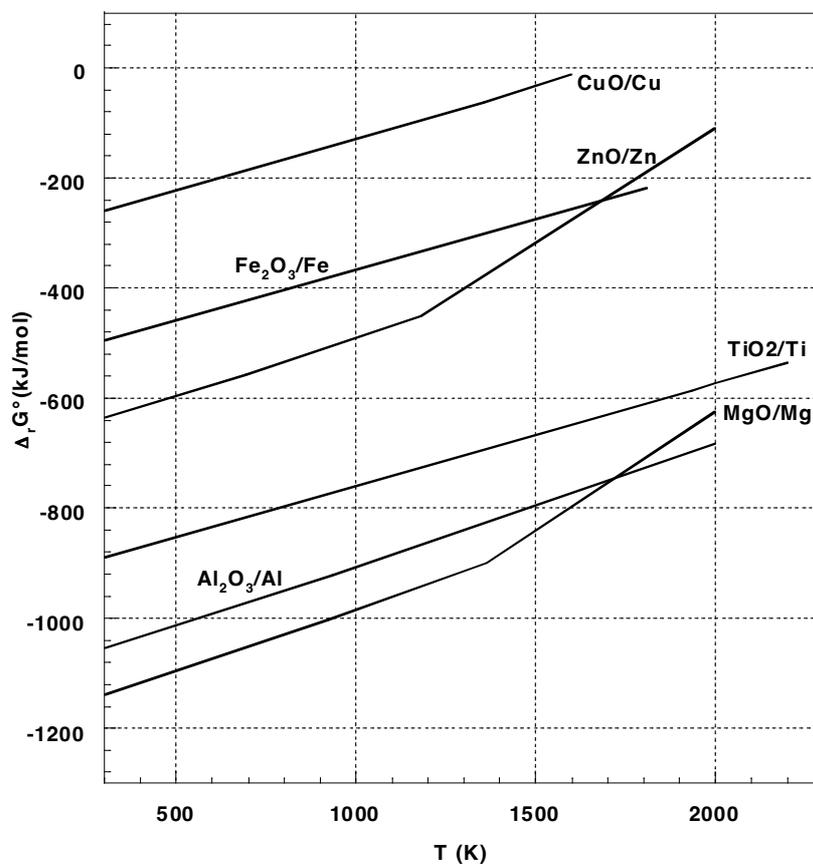


Figure 1 : diagramme d'Ellingham pour quelques couples Oxyde/Métal tracé pour 1 mol de dioxygène.

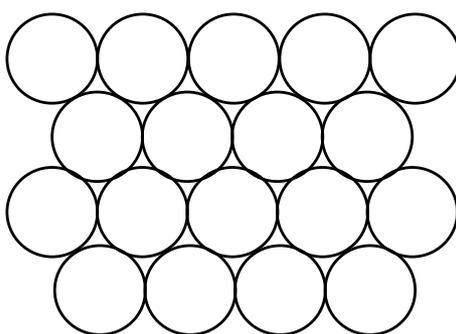


Figure 2 : premier plan atomique dans un empilement compact.

ANNEXE à rendre avec la copie

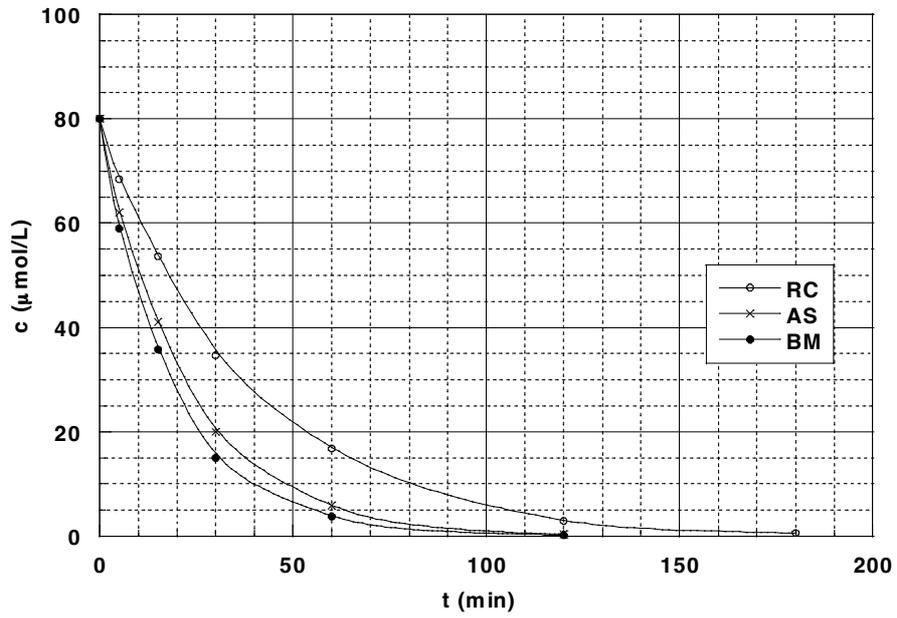


Figure 9 : étude cinétique de la photo-décomposition du rouge de Congo (RC), de l'alizarine S (AS) et du bleu de méthylène (BM) en présence de  $\text{TiO}_2$  à la température de 293 K.