

**Partie A : Le titane et ses composés****I - L'élément titane.**

I.1 – Deux noyaux sont dits isotopes s'ils ont le même nombre de protons et un nombre différents de neutrons. L'hydrogène  ${}^1_1\text{H}$ , le deutérium  ${}^2_1\text{H}$  et le tritium  ${}^3_1\text{H}$  sont des isotopes

$$M = \frac{8 \times 46 + 7,8 \times 47 + 73,4 \times 48 + 5,5 \times 49 + 5,3 \times 50}{100} = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ce qui est bien la valeur indiquée dans les données}).$$

I.3 –  $Z = 22 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ .

I.4-

- $E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti}) = 4E_{3d}(\text{Ti}^*) - 2E_{3d}(\text{Ti}) - 2E_{4s}(\text{Ti})$ .
- $E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti}) = 7,38 \text{ eV}$ . Ti est plus stable que  $\text{Ti}^*$

I.5 -

a. L'énergie de première ionisation  $E_I$  est la variation d'énergie interne à 0 K de la

réaction :  $\text{Ti} = \text{Ti}^+ + e^-$  où Ti a la configuration ci-dessus et  $\text{Ti}^+$  a la configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^2$ .

b. On appelle  $E_K$  l'énergie des électrons :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ . Il ne reste que à calculer l'énergie des électrons 4s.

Pour Ti :  $\sigma_{4s} = 2 \times 1 + 8 \times 1 + 10 \times 0,85 + 1 \times 0,35 = 18,85$  soit

$$E_{4s} = -13,6 \left( \frac{22 - 18,85}{3,7} \right)^2 = -9,86 \text{ eV} \quad \text{comme il y a 2 électrons 4s : } E(\text{Ti}) = E_K - 19,71.$$

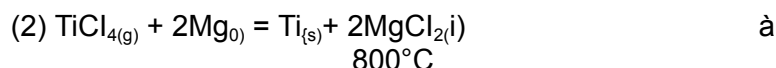
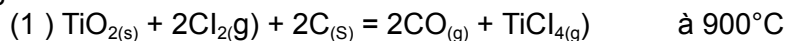
Pour  $\text{Ti}^+$  :  $\sigma_{4s} = 2 \times 1 + 8 \times 1 + 10 \times 0,85 + = 18,5$  soit  $E_{4s} = -13,6 \left( \frac{22 - 18,5}{3,7} \right)^2 = -12,17 \text{ eV}$   
donc  $E(\text{Ti}^+) = E_K - 12,17$ .

La différence entre ces deux valeurs nous donne :  $E_I = E(\text{Ti}^+) - E(\text{Ti}) = 7,55 \text{ eV}$

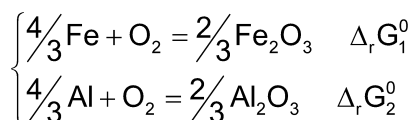
**II - Les halogénures de titane.**

II.1 –  $\text{TiCl}_4$  est de type  $\text{AX}_4$  c'est donc une molécule tétraédrique (comme  $\text{CH}_4$ ) elle ne peut donc pas être polaire.

II.2 – Les molécules ont le même type de structure, les températures augmentent avec la masse molaire.

**III - La métallurgie du titane.**

III.1 - Le diagramme d'Ellingham est construit en écrivant les réactions d'oxydation pour une mole de dioxygène, on trace alors pour la réaction considérée le  $\Delta_r G^0$  en fonction de la température. L'approximation d'Ellingham consiste à négliger les variations de l'enthalpie et de l'entropie avec la température, cette approximation n'entre pas dans la définition du diagramme. La figure 1 nous donne les  $\Delta_r G^0$  des réactions :



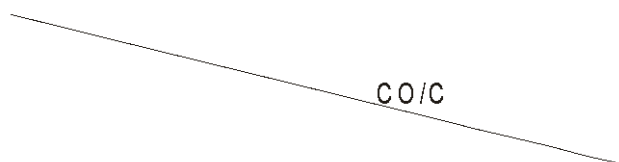
Si nous nous intéressons à la réaction :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} = \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$  on voit que :

$\Delta_r G^0 = \frac{3}{2}(\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0)$  . Or le diagramme montre que  $\forall T : \Delta_r G_1^0 > \Delta_r G_2^0$  donc  $\Delta_r G^0 < 0$  comme cette réaction a lieu entre solides  $\Delta_r G^0 = \Delta_r G < 0$  la réaction est totale.

III.2 - La réduction directe de l'oxyde de titane par l'aluminium ou le magnésium est envisageable d'un point de vue thermodynamique comme l'indique le diagramme si elle n'est pas utilisée c'est probablement pour des raisons économiques.

III.3 -

- a. La réaction envisagée est :  $2C + O_2 = 2CO$ . On a :  $\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(CO) = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 et  $\Delta_r S^0 = 2S^0(CO) - 2S^0(C) - S^0(O_2) = 178,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , soit  
 $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -221 - 0,1788T$  (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). D'où le graphe :



- b. La réduction de  $TiO_2$  à partir de 2000 K environ.

III.4 -

- a. On a :  $\Delta_r H_1^0 = 2\Delta_f H^0(CO) + \Delta_f H^0(TiCl_4) - \Delta_f H^0(TiO_2) = -39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  
 $\Delta_r S_1^0 = 2S^0(CO) + S^0(TiCl_4) - 2S^0(C) - 2S^0(Cl_2) - S^0(TiO_2) = 242,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et

finalement :  $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0 = -39 - 0,2423T$  (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Cette valeur est toujours négative la constante d'équilibre est donc toujours  $> 1$ . Néanmoins pour avoir une conclusion définitive il faut raisonner sur le  $\Delta_r G$  qui dépend des pressions partielles en CO et  $Cl_2$ .

- b. Du point de vue thermodynamique il n'y a aucune nécessité à élever la température le choix de  $900^\circ\text{C}$  relève de considérations cinétiques.

- c. Les gaz se séparent spontanément des solides ; en abaissant la température il y aura liquéfaction de  $TiCl_4$  seul.

III.5 -

- a. Tableau d'avancement :

|         | $TiCl_{4(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $TiO_{2(s)}$ | $Cl_{2(g)}$ |
|---------|---------------|------------|--------------|-------------|
| initial | 2             | 2          | 0            | 0           |
| final   | $2 - x$       | $2 - x$    | x            | 2x          |

La constante  $K'$  vaut :  $K' = \frac{P_{Cl_2}^2}{P_{TiCl_4} P_{O_2}}$ , soit

$$K' = \frac{4x^2}{(2-x)^2} \Rightarrow \sqrt{K'} = \frac{2x}{2-x} \Rightarrow x = \frac{2\sqrt{K'}}{4 + \sqrt{K'}} = 1,58$$

, ce qui permet de compléter le tableau à l'équilibre :

|                | $TiCl_{4(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $TiO_{2(s)}$ | $Cl_{2(g)}$ |
|----------------|---------------|------------|--------------|-------------|
| moles          | 0,42          | 0,42       | 1,58         | 3,16        |
| Pression (bar) | 0,58          | 0,58       |              | 4,4         |

b. Refaisons le tableau :

|         | $TiCl_{4(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $TiO_{2(s)}$ | $Cl_{2(g)}$ |
|---------|---------------|------------|--------------|-------------|
| initial | 0             | 0          | 1            | 20          |
| final   | y             | y          | 1 - y        | 20 - 2y     |

$$K' = \frac{P_{Cl_2}^2}{P_{TiCl_4} P_{O_2}} = \frac{(20 - 2y)^2}{y^2} \Rightarrow \sqrt{K'} = \frac{(20 - 2y)}{y} \Rightarrow y = \frac{20}{2 + \sqrt{K'}} = 1,16$$

Et donc : Cette valeur est impossible car il ne peut y avoir un nombre de moles négatif de  $TiO_2$ , !  
Donc :

|         | $TiCl_{4(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $TiO_{2(s)}$ | $Cl_{2(g)}$ |
|---------|---------------|------------|--------------|-------------|
| initial | 0             | 0          | 1            | 20          |
| final   | 1             | 1          | 0            | 18          |

c. La variation du nombre de moles gazeuses est nulle la pression n'est donc pas facteur d'équilibre.

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

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

a. La première acidité de l'acide sulfurique est considérée comme forte (sans autre précision), les espèces majoritaires sont donc :  $HSO_4^-$  et  $H_3O^+$ .

c. La concentration est voisine du  $K_a$  les formules habituelles ne sont pas utilisables. Les

réactions sont :  $H_2SO_4 + H_2O = HSO_4^- + H_3O^+$  (réaction totale) et

$$HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+ \quad \text{On a alors : } \begin{cases} [SO_4^{2-}] = h - 0,01 \\ [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = 0,01 \end{cases} \quad \text{donc}$$

$$K_a = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = \frac{h(h - 0,01)}{0,02 - h} \quad \text{soit pH} = 1,8.$$

Non car l'activité n'est plus assimilable à la concentration.

##### IV.2 -

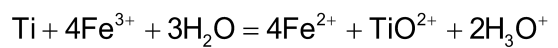
a. La précipitation est favorisée par un abaissement de température donc le  $\Delta_r H^0$  est négatif.

b.  $HSO_4^- + Fe^{2+} + H_2O = FeSO_4 + H_3O^+$

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

a. On a :  $[Fe^{3+}][HO^-]^3 = 10^{-38,9}$  avec  $[Fe^{3+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , donc  $[HO^-] = 10^{-12,6}$  soit pH = 1,4

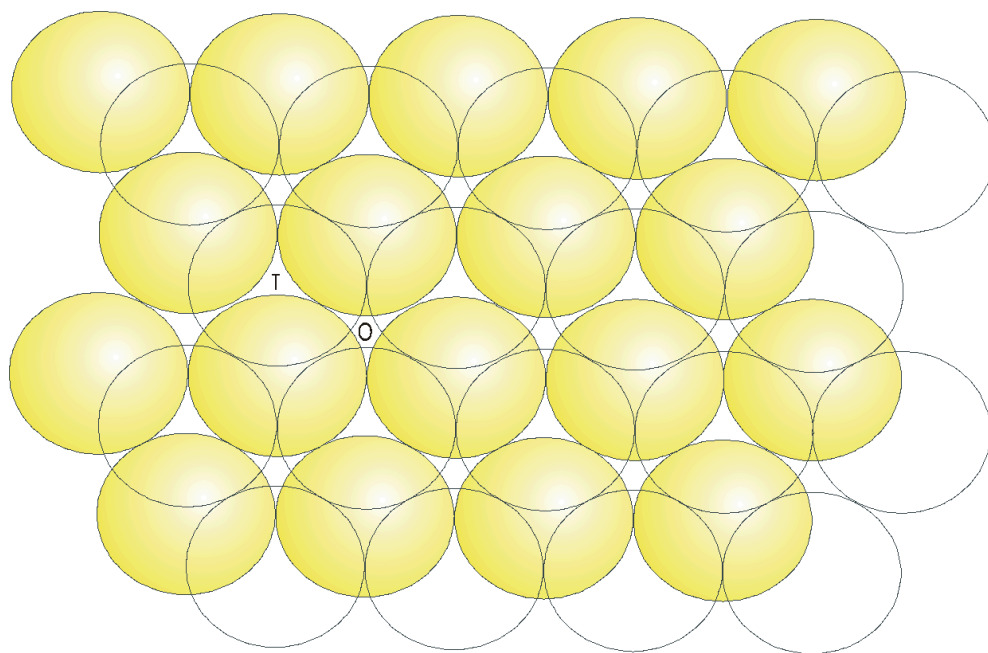
b. Cémentation : en ajoutant du titane (qui est plus réducteur) on observera la réaction :



c. On a :  $[\text{SCN}^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{FeSCN}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (limite de détection) et

comme  $\beta = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{SCN}^-][\text{Fe}^{3+}]}$  il vient :  $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

V - La structure cristalline du dioxyde de titane.



V.1 - L'empilement des plans d'atomes successifs dans une structure hexagonale compacte est de type ABAB... on a représenté ici un plan A et un plan B :

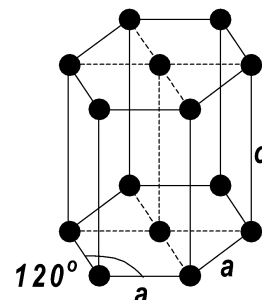
V.2 – Points T et O sur la figure.

V.3 -

a. Il s'agit de la maille hexagonale simple pas compacte.

b.  $a = b = c$  ;  $\alpha = 60^\circ$  ;  $\beta = \gamma = 90^\circ$ .

c. Nombre de nœuds par maille :  $2 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{6} = 3$



V.4 -

a. On peut faire deux dessins : une grande maille (maille conventionnelle) ou une petite maille qui est 1/3 de la grande.

b. 6 atomes dans la grande maille, 2 dans la petite.

V.5 - Dans la maille cubique faces centrées il y a un site octaédrique au milieu de chaque arête (et un au milieu du cube) sur une arête on a donc la relation :

$2R + 2r_i = a$  ; d'autre part les atomes de la structure sont tangents sur la diagonale de la face, donc :

$$4R = a\sqrt{2}, \text{ soit finalement : } \frac{r_i}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

$$\frac{r_{\text{Ti}^{4+}}}{R_{\text{O}^{2-}}} = \frac{74}{126} = 0,587$$

V.6 - La condition n'est pas satisfaite (! ?)

V.7 - Contenu de la maille.

a. Ti : 8 atomes aux sommets comptant pour 1/8 et 1 atome au centre comptant pour 1 : il y a 2  $\text{Ti}^{4+}$  par maille.

O : les atomes O3 et O4 appartiennent en propre à la maille ils comptent pour 1 chacun, les 4 autres atomes sont sur les faces ils comptent pour 1/2 chacun : il y a 4  $\text{O}^{2-}$  par maille. La formule stœchiométrique est en accord avec le décompte.

$$\rho = \frac{4m_{\text{O}} + 2m_{\text{Ti}}}{abc} = 4250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

V.8 - Pour (1 1 0) on a  $h = 1$ ,  $k = 1$  et  $l = 0$  soit  $d_{110} = 324,8 \text{ pm}$ , (avec  $a = 459,4 \text{ pm}$ ) donc  $2\theta_{110} = 27,43^\circ$ . De même pour (1 0 1)  $h = 1$ ,  $k = 0$  et  $l = 1$  soit  $d_{101} = 248,8 \text{ pm}$  donc  $2\theta_{101} = 36,08^\circ$ .

V.9 -

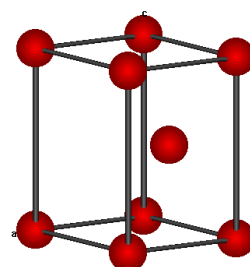
$$d_{110} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2}}} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad \text{il vient } a = 455,6 \text{ pm. De}$$

$$d_{101} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}}} \quad \text{il vient } c = 286,3 \text{ pm}$$

a.  $2\theta_{110} = 27,67^\circ$  donc  $d_{110} = 322,1 \text{ pm}$  comme

même :  $2\theta_{101} = 37,06^\circ$  donc  $d_{101} = 242,4 \text{ pm}$  comme

b. L'ion  $\text{V}^{4+}$  est de plus petite taille que l'ion  $\text{Ti}^{4+}$ .



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

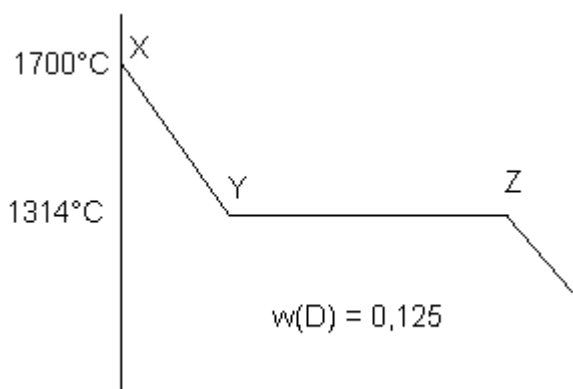
### I - Les Alliages contenant du titane.

#### 1.1 -

- Les alliages au titane offrent une plus grande résistance mécanique.
- Alliage de substitution : les rayons atomiques des deux métaux sont du même ordre de grandeur. Alliage d'insertion l'un des métaux a un rayon suffisamment petit pour pouvoir s'insérer dans les site de l'autre métal.

#### 1.2-

- $w(E) = 0,30$  donc dans 100 g d'alliage il y a 30 g de titane soit 0,63 mol et 70 g de fer soit 1,25 mol le rapport vaut 2 soit une formule  $Fe_2Ti$ .
- I : une phase liquide ; II : une phase liquide et une phase solide qui est une solution solide de titane dans le fer  $\alpha$  ; III : une phase liquide et une phase solide qui le composé défini  $Fe_2Ti$ .
- $T < 600^\circ C$  :  $Fe + Fe_2Ti$  solides;  $T > 600^\circ C$  solution solide de titane dans le fer  $\alpha$  et  $Fe_2Ti$ .



- Dans ces conditions il y a 3 phases, la pression n'est pas un paramètre d'équilibre pour des phases condensées donc  $v = 2 + 1 - 3 = 0$ . Ce n'est que à cette température qu'il y a 3 phases en présence.

e.

De X à Y refroidissement du liquide, en Y (1314°C) apparition simultanée de 2 phases solides (solution solide de titane dans le fer  $\alpha$  et  $Fe_2Ti$ ). De Y à Z disparition progressive du liquide au profit des solides à température constante. En Z disparition de la dernière goutte de liquide, au delà il refroidissement des solides avec évolution de la composition de la solution solide  $\alpha$ . Les deux pentes ne sont pas représentées à l'échelle.



De X à Y refroidissement du liquide, en Y (vers 1450°C) apparition de  $Fe_2Ti$  solide. De Y à Z refroidissement et augmentation de la quantité de  $Fe_2Ti$  la pente est plus faible que précédemment. En Z (1314°C) apparition de la solution solide  $\alpha$ , l'équilibre est triphasé

et la température reste constante jusqu'en W. n W disparition de la dernière goutte de liquide, au delà il refroidissement des solides avec évolution de la composition de la solution solide  $\alpha$ .

f. À la température de  $1400^{\circ}\text{C}$  il y a du liquide de composition  $w(\text{F})$  et du  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  (de composition  $w(\text{E})$ ). Le théorème des moments chimiques nous donne :

$$m_L (w - w(\text{F})) + m_{\text{Fe}_2\text{Ti}} (w - w(\text{E})) = 0, \text{ connaissant la masse totale on a le système :}$$

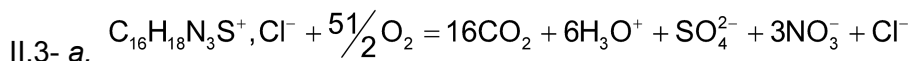
$$\begin{cases} m_L + m_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = 100 \\ 0,03m_L = 0,10m_{\text{Fe}_2\text{Ti}} \end{cases} \text{ d'où } \begin{cases} m_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = 23,1\text{g} \\ m_L = 76,9\text{g} \end{cases}$$

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

II.1 – La décomposition se fait en surface du catalyseur plus les particules sont petites plus la surface est grande (à masse constante).

II.2 -

- Longueur d'onde au maximum d'absorbance (660 nm) La courbe présente un maximum : l'erreur est minimisée.
- $A = \epsilon lc$ . A : absorbance, sans unité ; c : concentration, mol/L ; l : longueur de la cuve, usuellement en cm ;  $\epsilon$  : absorption molaire, L/cm.mol.
- L'absorbance est proportionnelle à la concentration du colorant, le suivi de l'absorbance en fonction du temps permet de connaître la concentration du colorant e fonction du temps et donc la vitesse.



b. Il n'existe pas de processus élémentaire faisant intervenir plus de 3 molécules.

c.  $v = k [\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+, \text{Cl}^-]^\alpha [\text{O}_2]^\beta$

II.4 -

|                            |      |      |      |      |     |     |
|----------------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| 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 |

- Une lecture sur le graphe de la pente de la tangente donne environ  $5 \mu\text{mol/L.min.}$
- Si la réaction est du premier ordre le temps nécessaire pour diviser la concentration par 2 est constant. Pour passer de 80 à 40 : 15 min, de 40 à 20 15 min, etc...
- Une régression linéaire sur la machine permet de tracer  $\ln([\text{BM}])$  en fonction du temps : on obtient bien une droite (coefficient de corrélation = 1) de pente  $0,05 \text{ min}^{-1}$  ce qui est la constante de vitesse.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{0,05} = 13,9 \text{ min}$$

d. Le temps de demi-réaction vaut :

III -

III.1 -

- Cancer.
- Port de gants et lunettes.
- Réduction (thiosulfate).

III.2 – Les équations rédox sont :

$$\begin{cases} \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

La quantité de dioxygène nécessaire à l'oxydation est 1,5 plus grande que celle de dichromate. Donc

$$\frac{10^{-3} \text{DCO}}{32} = \frac{3}{2} n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \quad \text{ou encore} \quad \text{DCO} = 48 \cdot 10^3 n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

III.3 – L'excès d'ions dichromate garantit une réaction totale et permet de négliger le dioxygène



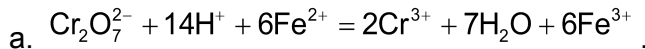
dissous dans l'eau.

III.4 -

a. Le dichromate consomme les ions  $H^+$ , si la solution n'est pas acidifiée le pH augmente et il peut y avoir des problèmes de précipitation d'hydroxydes.

b. Il faut un acide qui ne soit pas un oxydant ni un complexant :  $H_2SO_4$ .

III.5 -



b. L'équivalence d'un dosage est l'état du système obtenu en mélangeant les réactifs dont les proportions stœchiométriques.

c. Le nombre total de moles de dichromate ajoutées est  $n = 2 \cdot 10^{-3} \times 4,17 \cdot 10^{-3} = 8,34 \mu mol$ , soit DCO = 0,4 mg.

d. Il faut qu'il reste un peu de dichromate repérable par sa couleur.

e. Le nombre de moles de dichromate dosées est :  $\frac{12,5 \cdot 10^{-3} \times 2,72 \cdot 10^{-3}}{6} = 5,67 \mu mol$ . Donc  
 $DCO = 48 \cdot 10^3 (8,34 - 5,67) \cdot 10^{-6} = 128 mg$ . Avec 80  $\mu mol/L$  on trouve

$DCO = 2 \cdot 10^{-3} \times 80 \cdot 10^{-6} \times \frac{51}{2} \times 32 = 130 mg$   
 ce qui est un écart acceptable.

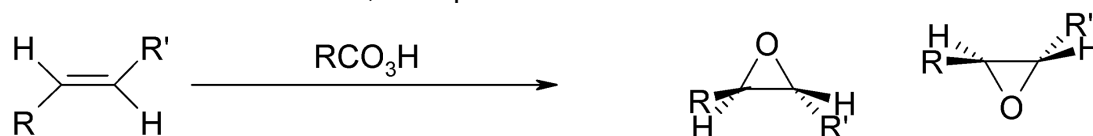
## Partie C : Utilisation du titane en chimie organique

## I - Les époxydes.

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

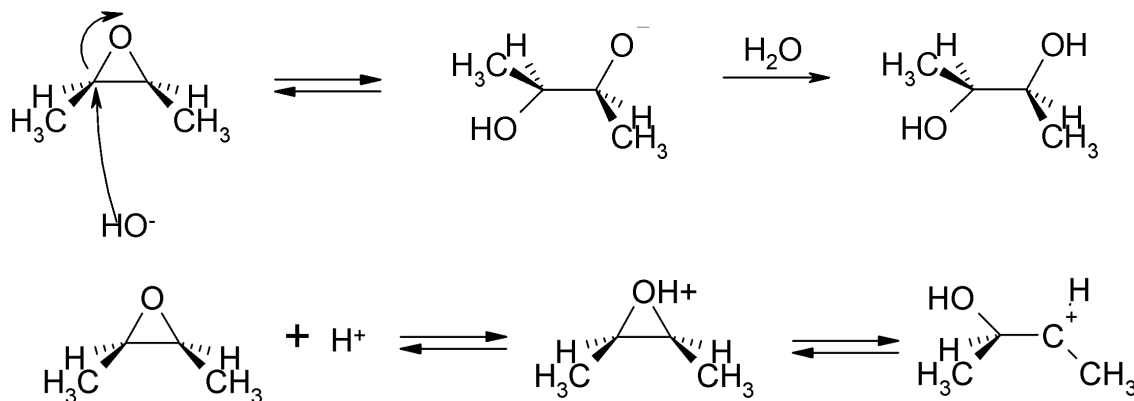
a. L'action d'un peracide sur un alcène amène à un époxyde.

b. On a la réaction suivante, les 2 produits sont énantiomères :



## I.2 -

a. Il y a 2 attaques possibles de  $\text{HO}^-$  (à droite ou à gauche) : on obtient 2 isomères.



b. En milieu acide il y a un passage par un carbocation on obtient 3 isomères (dont 1 méso).

c. Un doublet et un quadruplet dans le rapport 3/1..

d.  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ .

## I.3 – Cis addition avec le permanganate.

## II -

II.1 - (+) : dextrogyre ; (-) : lévogyre.?

II.2 - C1 (à gauche) : S ; C2 (à droite) : R

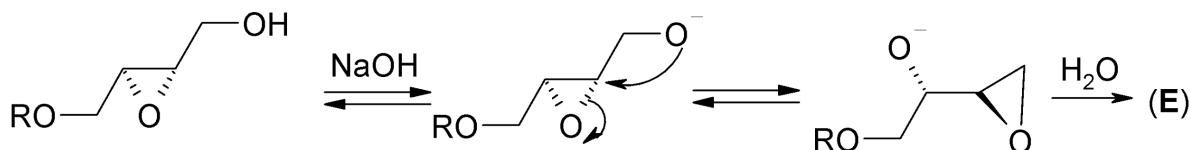
## III -

III. 1 - 4-(diphénylméthoxy)but-2-ène-1-ol.

## III.2 -

a. La base est stabilisée par mésomérie avec le noyau aromatique, l'acide est donc plus fort,

b. .

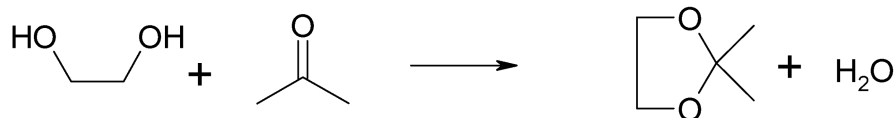


## IV

IV.1 – On peut protéger une fonction acide par estérification. Un groupement protecteur doit pouvoir se former de façon quantitative (pour l'ester il faut déplacer l'équilibre), être stable dans les conditions de l'expérience projetée, permettre de régénérer aisément la fonction initiale.

IV.2 -

a. (G) = acétone (propanone)



b. Le cycle est plus stable

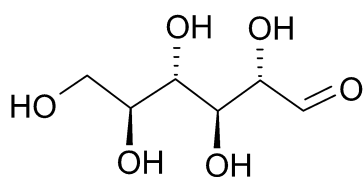
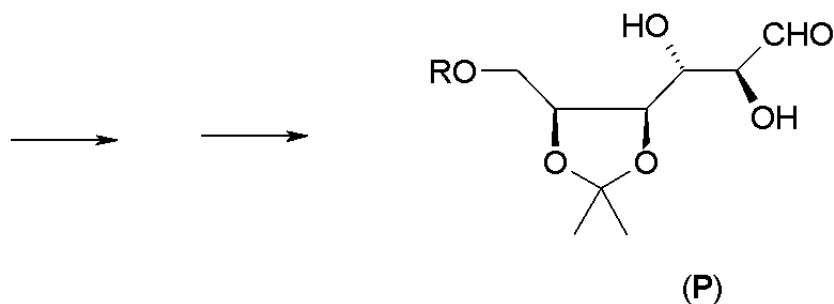
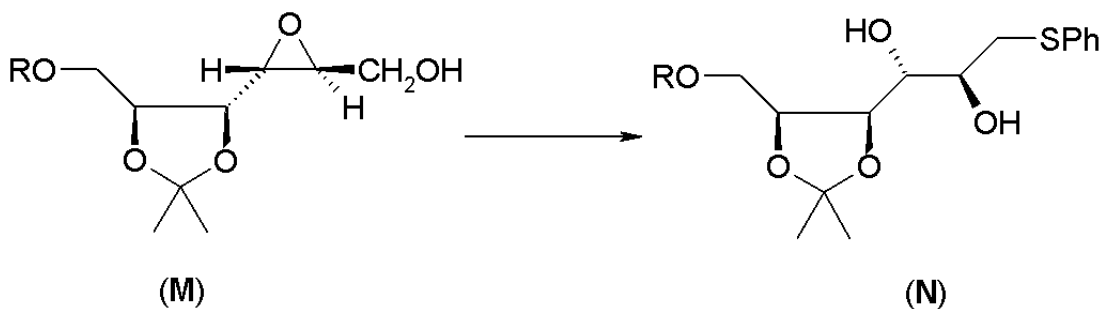
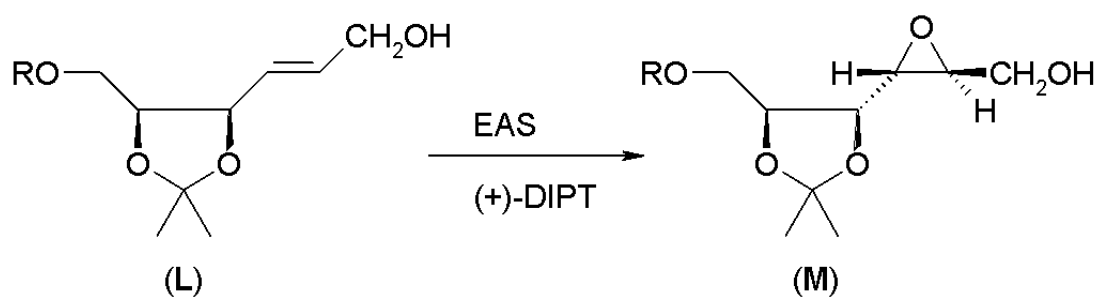
c. On peut chasser l'eau au fur et à mesure de sa formation.

IV.3 -:

a. Réaction de Wittig, avec l'ylure : Ph<sub>3</sub>P=CHCHO (qui doit être lui-même protégé).b. Un réducteur comme NaBH<sub>4</sub>.

V -

V.1 -



V.2 allose :

V.3 -

a. L signifie que en représentation de Fischer le groupement OH du carbone 5 est à gauche.

c. Il faut utiliser le (-)-DIPT.

Corrigé proposé par Jean Michel TOLEDANO (jmtoledano@chimie.net)