

Concours E3A – épreuve de chimie (2005)

Ce problème traite de différents aspects de la **chimie du titane**. La première partie s'intéresse à l'oxydation sèche du titane. La deuxième partie, avec l'étude du diagramme E-pH, aborde quelques aspects de la chimie du titane en solution aqueuse. Enfin, la dernière partie est consacrée à quelques applications du titane en chimie organique. Les différentes parties sont indépendantes les unes des autres.

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que :

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs,
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés,
- dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont non miscibles,
- les données numériques sont répertoriées à la fin du problème.

Le titane, découvert sous forme d'oxyde (W. Gregor, 1790), fut identifié par M. Klaproth (1795) en tant que métal et dénommé ainsi par référence aux "Titans", forgerons des Enfers de la mythologie grecque.

Initialement employé dans le domaine aéronautique, le titane et ses alliages se révèlent des matériaux de choix dans l'exploitation pétrolière grâce à leur résistance élevée à la corrosion permettant des durées de vie trois à cinq fois supérieures à celle des aciers, ainsi qu'à leur résistance mécanique spécifique permettant de concevoir des tubes de moindre épaisseur, plus légers ce qui améliore leur maniabilité.

PREMIERE PARTIE :

ETUDE DE L'OXYDATION DU TITANE

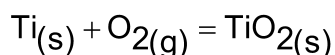
A / Etude structurale

- A.1** Quelle est la configuration du titane dans l'état fondamental ? A quel groupe appartient-il ?
- A.2** Quels ions peut-on *a priori* former à partir du titane ? Justifier la stabilité de l'oxyde de titane TiO_2 .
- A.3** Jusqu'à la température de 1150 K et sous la pression de 1 bar, le titane possède une structure hexagonale compacte. Dessiner la maille élémentaire associée. Connaissant la masse volumique, retrouver les paramètres de maille a et c .

B / Oxydation sèche du titane

B.1 : Aspects thermodynamiques

On suppose que seul TiO_2 (rutile) est formé par oxydation sèche selon la réaction :



- B.1*a** Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à 298 K.
- B.1*b** Rappeler l'approximation d'Ellingham. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de T . Justifier qualitativement sa monotonie.
- B.1*c** Le titane est-il stable à l'air ambiant ? Qu'en est-il quand la température varie ? (*l'air, sous une pression d'un bar et à la température de 298 K, renferme 20% de dioxygène*)
- B.1*d** Calculer la pression de corrosion à 1073 K. Conclure.
- B.1*e** Le titane est décrit dans la littérature comme un métal possédant une remarquable résistance à la corrosion. Comment expliquer ce fait expérimental ?

B.2 : Aspects cinétiques

La masse d'oxyde formé est pesée par thermogravimétrie, en utilisant une balance Mac Bain dans laquelle l'échantillon est suspendu à un ressort de silice dont on mesure l'allongement.

- B.2*a** Expliquer le principe de la mesure et relier la masse d'oxyde formé à l'allongement du ressort. A votre avis, pourquoi prendre un fil de silice ?

Les résultats de l'expérience sont fournies dans le tableau suivant où la masse d'oxyde (en mg) est donnée en fonction du temps (exprimé en minutes) :

t (min)	5	10	50	100	200	500
m (mg)	0,158	0,223	0,501	0,707	1,002	1,582

- B.2*b** En admettant que la masse d'oxyde formé suit une loi du type $k t^n$, déterminer graphiquement les valeurs de n et de k .

Ces résultats peuvent s'expliquer grâce au mécanisme simplifié suivant :

- Etape 0 : apport de $\text{O}_{2(g)}$ à la surface du métal (premiers instants) ou

de l'oxyde déjà formé ;

- Etape 1 (facile) : adsorption des molécules de dioxygène : $O_{2(g)} = O_{2(ads)}$, caractérisée par une constante d'équilibre K_1 ;
- Etape 2 (facile) : dissociation en atome à la surface : $O_{2(ads)} = 2 O_{(ads)}$, caractérisée par une constante d'équilibre K_2 ;
- Etape 3 (facile) : ionisation du métal à la surface métal-oxyde et diffusion des électrons à la surface de l'oxyde : $Ti \longrightarrow Ti^{4+} + 4 e^-$;
- Etape 3 (facile) : ionisation de l'oxygène : $O_{(ads)} + 2 e^- \longrightarrow O^{2-}_{(ads)}$;
- Etape 4 (difficile) : diffusion de l'ion dans l'oxyde : $O^{2-}_{(ads)} \longrightarrow O^{2-}_{(int)}$;
- Etape 5 (facile) : formation de l'oxyde par réaction de cet atome à la surface interne du métal : $Ti^{4+} + 2 O^{2-}_{(int)} \longrightarrow TiO_2$.

B.2*c Quelle est la nature des interactions mises en jeu dans l'adsorption de O_2 ?

En supposant que la surface du métal est plane (le modèle est toujours hexagonal compact), montrer que la coordinence d'un atome de la surface est 9. Comparer à la coordinence d'un atome interne à la structure métallique. En déduire qu'il est possible d'envisager la chimisorption d'atomes suivant le processus (2).

B.2*d Montrer que la concentration (notée C_s) des atomes adsorbés en surface de l'oxyde est liée à la pression partielle de dioxygène.

B.2*e Pourquoi la vitesse du processus d'oxydation est-elle approximativement celle de la diffusion ?

B.2*f Expliquer pourquoi la concentration des ions O^{2-} est quasi-nulle à la surface du métal.

B.2*g Montrer, en comparant les volumes molaires du métal et de l'oxyde que l'oxyde doit recouvrir la surface du métal.

$$R_{PB} = \frac{M_{TiO_2} \rho_{Ti}}{M_{Ti} \rho_{TiO_2}}, \text{ où}$$

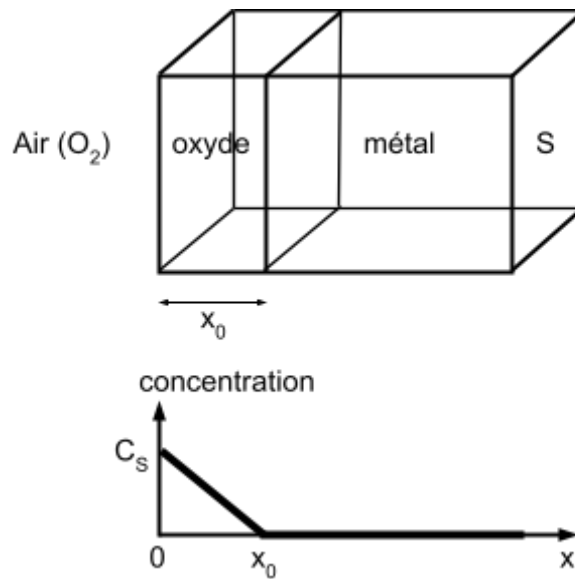
Pilling et Bedworth ont introduit le rapport R_{PB} , défini comme :

ρ_{Ti} , ρ_{TiO_2} désignent respectivement les masses volumiques du métal et de l'oxyde, alors que

M_{Ti} , M_{TiO_2} désignent respectivement les masses molaires du métal et de l'oxyde.

Expliquer comment la valeur de ce rapport R_{PB} permet de retrouver le résultat précédent.

Etudions l'oxydation d'un échantillon de titane de surface S . A un instant t , la couche d'oxyde de surface S a une épaisseur x_o . Supposons que le profil de concentration des ions oxygène O^{2-} , dans la direction x , soit le suivant :



La vitesse de diffusion des ions est donnée par la loi de Fick. Cette dernière indique que

le nombre d'ions O^{2-} qui traversent une surface S par unité de temps s'écrit : $J = -DS \frac{dc}{dx}$.

B.2*h Justifier le signe dans cette relation. Préciser l'unité de D , appelé coefficient de diffusion.

Donner l'expression de J en fonction de D , S , C_s et x_0 pour le profil de concentration donné.

La masse de TiO_2 formé à l'instant t sera notée $m(t)$ (elle est nulle à l'instant initial).

B.2*i Exprimer la masse d'oxyde de titane produit par unité de temps sur une surface S de métal.

B.2*j En déduire la masse d'oxyde de titane correspondant à une couche d'oxyde d'épaisseur x_0 .

B.2*k Déterminer l'équation différentielle vérifiée par la masse d'oxyde de titane formé sur la surface S de métal :

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{DS^2 C_s \rho_{TiO_2} M_{TiO_2}}{2m(t)}$$

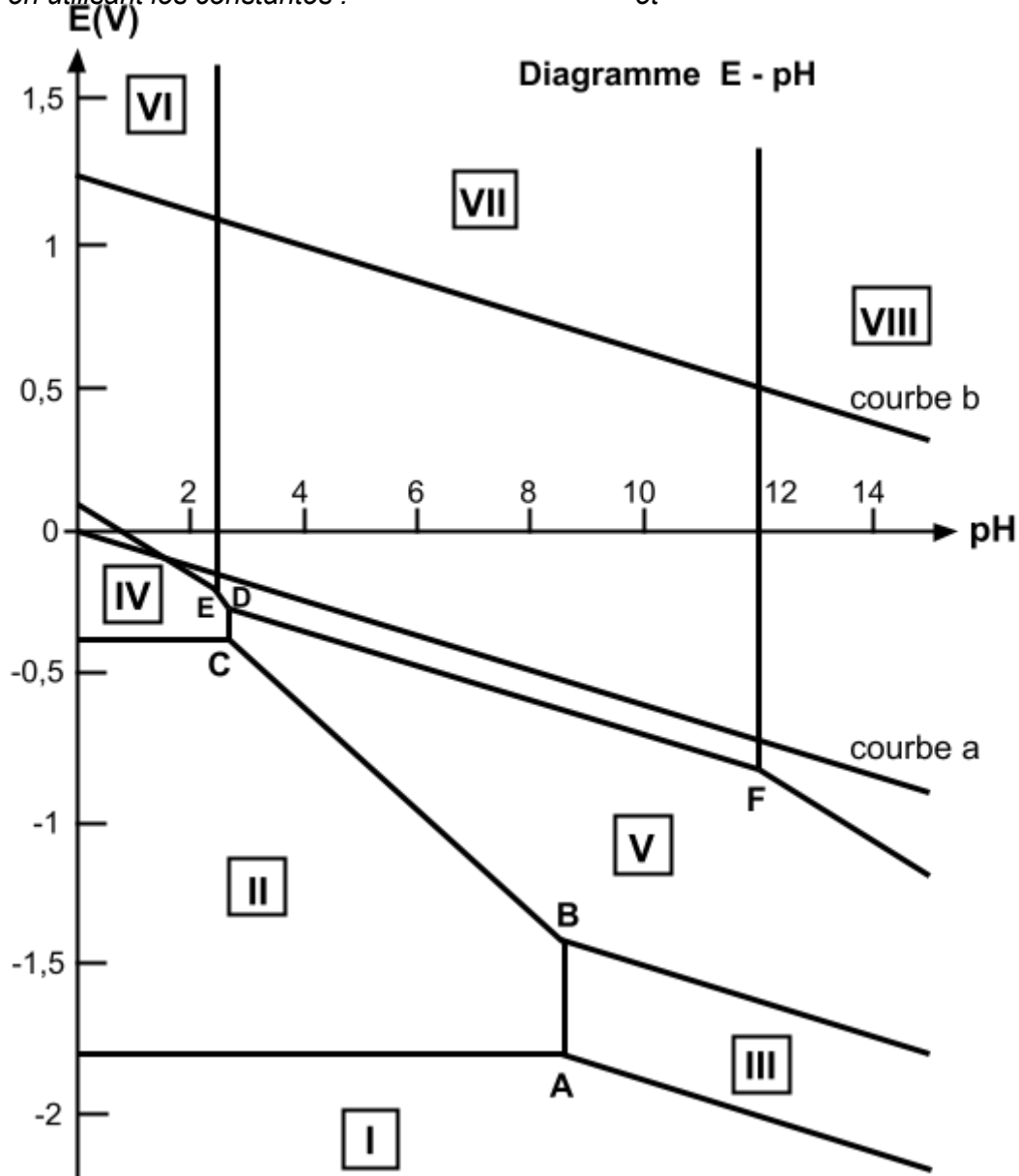
B.2*l Résoudre cette équation et montrer que la solution est en accord avec la loi expérimentale.

C / Le titane en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH simplifié du titane (donné ci-dessous à 298 K) a été tracé :

- pour une concentration totale c de titane dissout par litre de solution (en l'absence de métal),
- pour un pH variant entre 0 et 15,
- en ne considérant que les espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} , HTiO_3^- ,
- en ne considérant que les espèces solides : Ti , $\text{Ti}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$,

- en utilisant les constantes : $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$.



Les courbes a et b correspondent aux limites du domaine de stabilité de l'eau. Les coordonnées de quelques points remarquables sont données dans le tableau suivant :

	A	B	C	D	E	F
pH	8,5	8,5	2,67	2,67	2,5	12,0
Potentiel (V)	-1,81	-1,42	-0,37	-0,24	-0,20	-0,80

C.1 Ecrire les demi-équations électroniques correspondant aux courbes a et b.

- C.2** Indiquer dans chacun des domaines numérotés **I, II, III, IV, V, VI, VII** et **VIII**, l'espèce stable ou prédominante. Que peut-on dire de l'espèce **VII** ?
- C.3** Déterminer la concentration c utilisée pour ce tracé.
- C.4** Calculer le produit de solubilité de $\text{Ti}(\text{OH})_2$ qui sera noté K_{S2} . Justifier le parallélisme des courbes délimitant les domaines **I / III** et **III/V**.
- C.5** Retrouver par le calcul les coordonnées de C et E en utilisant les données situées en annexe.
- C.6** Indiquer sur ce diagramme les zones d'immunité, de corrosion et de passivation.
- C.7** Montrer que le titane est instable dans l'eau. Ecrire la (les) réaction(s) mise(s) en jeu. Quelles sont les espèces stables dans l'eau ?

DEUXIEME PARTIE : UTILISATION DU TITANE EN CHIMIE ORGANIQUE
--

D / Polymérisation Ziegler-Natta

55% des plastiques sont obtenus par des polymérisations d'hydrocarbures vinyliques (possédant une double liaison carbone-carbone). La production mondiale actuelle représente 80 millions de tonnes.

Le développement industriel de ces polymérisations a été rendu possible par la découverte d'un catalyseur révolutionnaire par le chimiste allemand Karl Ziegler, puis son utilisation par le chimiste italien Giulio Natta qui déposa dans sa carrière plus de mille brevets dans ce domaine. Leurs travaux ont été récompensés par un prix Nobel en 1963.

D.1 : Tacticité des polymères. Lien entre structure et propriétés chimiques

La tacticité est l'étude de la stéréorégularité des polymères. Le polypropylène résultant de la polymérisation du propène, sera pris comme exemple.

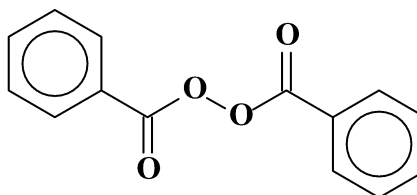
- D.1*a** Représenter le polypropylène. Dessiner les polypropylènes syndiotactique et isotactique.
- D.1*b** Rappeler la définition d'un polymère amorphe, puis celle d'un polymère cristallin.
- D.1*c** Quelle est la nature des liaisons intermoléculaires qui assurent la cohésion des chaînes de polypropylène ?
- D.1*d** Parmi les polypropylènes (isotactique, syndiotactique et atactique), quel est celui qui donnera le polymère le moins cristallin ? Justifier pourquoi un polymère cristallin possède une meilleure résistance mécanique et un comportement en flexion supérieur à celui d'un polymère amorphe. Justifier l'inertie chimique du polypropylène.

D.2 : Polymérisation du polypropylène amorphe

La polymérisation du propène s'effectuait avant 1950 à hautes pressions (1000 bars), à des températures modérées (400 K) et en présence d'initiateurs de radicaux.

D.2*a Montrer qu'un peroxyde comme le peroxyde de benzoyle permet d'initier la réaction.

Peroxyde de benzoyle :



Dans la suite, le monomère est encore le propène : $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$.

D.2*b Rappeler le mécanisme en chaîne en précisant la nature de chaque étape. Justifier la régiosélectivité des chaînes.

D.2*c Pourquoi le polypropylène formé est-il atactique ?

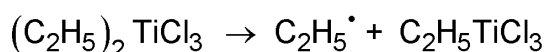
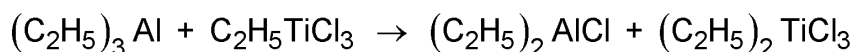
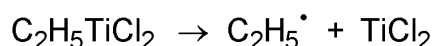
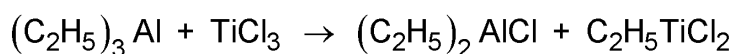
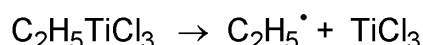
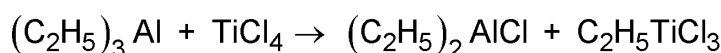
D.2*d Expliquer pourquoi la polymérisation est réalisée à une température modérée et sous de fortes pressions ?

D.3 : Préparation in situ du catalyseur Polymère Ziegler-Natta

Le polypropylène « Ziegler-Natta » est obtenu en plaçant dans un réacteur un catalyseur « Ziegler-Natta » solide et le polypropylène à des pressions inférieures à 50 bars et à température ambiante.

Le catalyseur est préparé à température ambiante par réaction du tétrachlorure de titane TiCl_4 avec le triéthylaluminium $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, dans un solvant apolaire (toluène ou n-heptane).

Cette réaction est fortement exothermique et conduit à la formation du catalyseur $\text{C}_2\text{H}_5\text{TiCl}_3$ sous la forme d'un précipité noir et un dégagement de gaz. Les réactions susceptibles de se produire dans cette synthèse sont les suivantes :



D.3*a Donner la structure de Lewis de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$. Quelle est la polarité des liaisons ? En déduire la réactivité du composé par analogie avec les composés organométalliques. Proposer un schéma mécanistique simple pour expliquer la première étape.

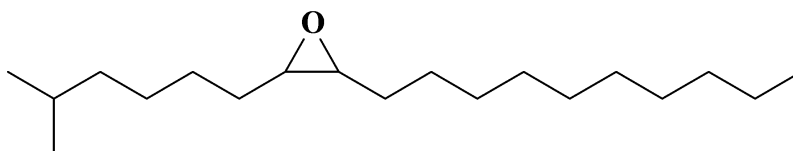
D.3*b Comment expliquer la formation de gaz ?

E / Utilisation de complexes de titane en catalyse asymétrique

Dans cette partie, tous les composés intervenant dans la synthèse seront nommés par un numéro placé entre crochets et en gras : **[1]** par exemple.

Le disparlure est la phéromone d'un insecte lépidoptère, *orthotria dispar*, qui a causé des ravages dans les forêts du nord-est des Etats-Unis.

La molécule de disparlure est le 7-8-époxy-2-méthyl-octadécane :

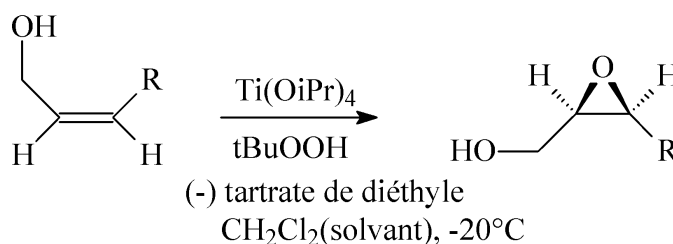


Seul l'isomère *cis* (+) a une activité biologique sur l'attraction sexuelle des mâles.

E.1 L'isomère *cis*(+) noté **[1]** est le 7R-8S-époxy-2-méthyl-octadécane. Le représenter en représentation de Cram en justifiant la configuration des carbones asymétriques.

E.2 A quoi se réfère le (+) dans la dénomination du composé ? Comment le déterminer ?

Le professeur K. B. Sharpless et ses collaborateurs ont proposé en 1981 une synthèse asymétrique de ce stéréoisomère. L'étape clé de cette synthèse est la réaction d'époxydation qui porte le nom de Sharpless, qui utilise un complexe du titane avec des tartrates de diéthyle comme catalyseur :

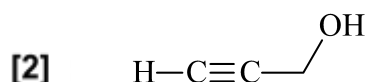


E.3 Quel est l'oxydant de la réaction de Sharpless ? En déduire pour celle-ci le bilan complet (ne pas faire apparaître le catalyseur).

E.4 Que donnerait la réaction sans le catalyseur ? Comment former un diastéréoisomère ? Comment qualifier cette réaction ?

E.5 Quel est l'avantage de la synthèse asymétrique par rapport à une synthèse racémique ?

La première étape met en jeu l'alcool propargylique **[2]** :



E.6 Proposer un synthèse de **[2]** à partir de l'éthyne (acétylène) C_2H_2 et de tout autre réactif nécessaire.

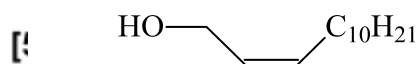
[2] est opposé à l'amidure de lithium LiNH_2 en large excès dans l'ammoniac liquide à la température de 240 K. Il est précisé que le $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$ est d'environ 33.

E.7 Ecrire la formule du dianion [3] formé, tout en justifiant sa formation.

Le composé [3] réagit avec le *n*-bromodécane pour conduire, après hydrolyse, au produit de C-alkylation [4] de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$.

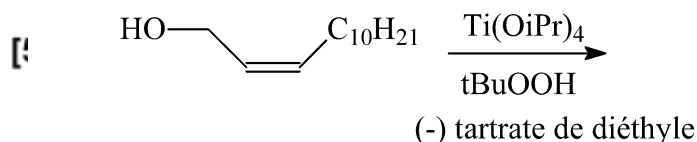
E.8 Préciser la formule semi-développée de [4] en justifiant sa formation. Quel argument simple peut-on proposer pour expliquer la non-formation du composé de O-alkylation ?

L'étape suivante est la transformation de [4] en [5] :



E.9 Proposer des réactifs permettant cette transformation.

L'étape suivante du processus est l'étape clé de la synthèse de la phéromone qui crée les deux centres stéréogènes par l'époxydation de Sharpless.



E.10. Déterminer la structure de [6].

Le composé [6] réagit avec un large excès du réactif de Collins : complexe du chrome CrO_3 -2-Pyridine, dans le solvant dichlorométhane. Il conduit à [7] qui présente une bande de vibration IR située à 1730 cm^{-1} .

E.11 De quel type de réaction s'agit-il ? Préciser la structure de [7]. A quelle fonction la vibration IR correspond-elle ?

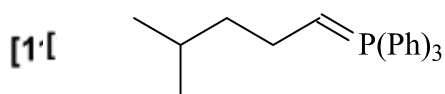
Proposons maintenant la synthèse d'un précurseur [9] de réactif de Wittig. Pour cela, le dérivé [8] de formule brute C_6H_{12} est chauffé en présence de peroxyde de benzoïle et de bromure d'hydrogène HBr dans un solvant apolaire, et fournit majoritairement le composé [9] de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$. Le spectre RMN ^1H de [9] est fourni en annexe.

E.12 Interpréter le spectre RMN et proposer des structures pour les deux composés [8] et [9]. Proposer un mécanisme de formation de [9]. Justifier la régiosélectivité observée.

Le dérivé [9] réagit avec la triphénylphosphine P(Ph)_3 pour donner [10].

E.13 Donner la structure de [10] en précisant le mécanisme de sa formation.

[10] est opposé au butyllithium pour conduire au réactif de Wittig [11] :



E.14 Expliquer la formation de [11].

[7] et [11] réagissent ensemble pour donner [12].

E.15 Préciser la structure de [12].

E.16 Proposer un mode de synthèse du disphalure [1] à partir de [12], en indiquant les conditions expérimentales utilisées.

DONNEES NUMERIQUES

Données générales :

Numéro atomique du titane :	Z = 22
Rayon atomique du titane :	R(Ti) = 132 pm
Masse molaire du titane :	M(Ti) = 47,9 g.mol ⁻¹
Masse molaire de TiO ₂ :	M(TiO ₂) = 79,9 g.mol ⁻¹
Nombre d'Avogadro :	N _A = 6,02.10 ²³ mol ⁻¹
Constante des gaz parfaits :	R = 8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	Ti _(s)	TiO _{2(s)}	O _{2(g)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	0,0	-944,0	0,0
Entropie molaire standard S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	30,7	50,6	205,2
Capacité calorifique molaire standard C_p^0 (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	25,0	55,0	29,4
Température de fusion (K)	1941	2103	
Masse volumique (kg.m ⁻³)	4500	4255	

Données électrochimiques à 298 K :

couple	H ⁺ /H _{2(aq)}	O _{2(aq)} /H ₂ O	Ti ²⁺ /Ti _(s)	Ti ³⁺ / Ti ²⁺	TiO ²⁺ / Ti ³⁺
E°(V)	0,00	1,23	-1,63	-0,37	0,10

Produits de solubilité :

$$K_s[\text{Ti}(\text{OH})_3] = K_{s3} = 10^{-40} \quad K_s[\text{TiO}(\text{OH})_2] = K'_s = 10^{-29}$$

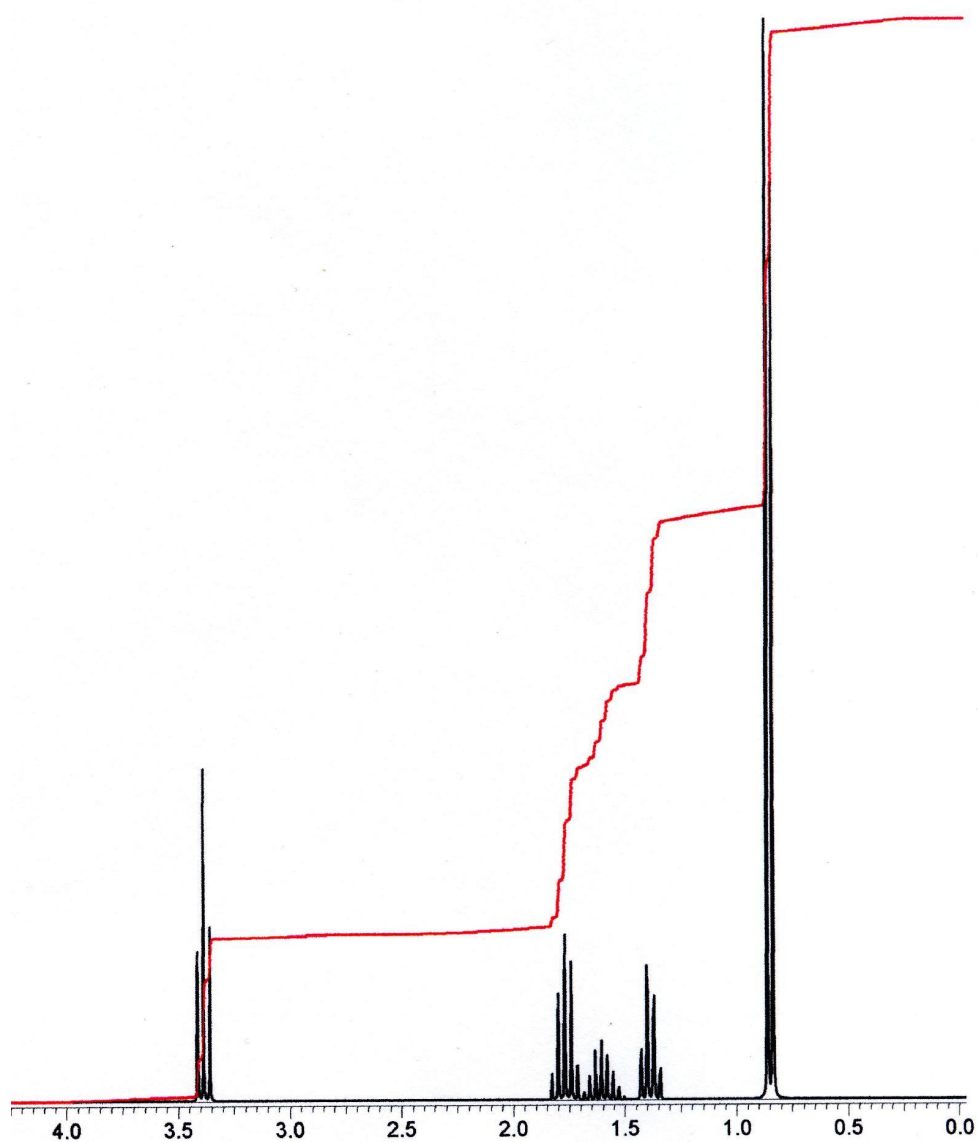
Déplacements chimiques moyens de quelques protons :

(exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence)

R désigne un radical aliphatique insaturé.

Type de protons	Déplacement chimique
RCH ₃	0,9
RCH ₂ R'	1,2 - 1,5
RCHR'R'	1,5 - 2,2
RCH ₂ CH ₂ Br	1,7
RCH ₂ Br	3,3
RR'CHBr	3,6

Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) du composé [9] :



FIN DE L'EPREUVE