

Chimie – 2007

CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

Ce sujet comporte quatre parties indépendantes qui, hormis l'étude d'une cinétique, traitent de différents aspects de la chimie du titane.

Données (à 298 K)

- Élément Titane :

Symbole	Numéro atomique	Masse molaire atomique
Ti	22	47,9 g.mol ⁻¹

- Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- Données thermodynamiques pour trois espèces : Mg, MgCl₂ et Cl₂
 - enthalpies standards de formation ($\Delta_f H^\circ$)
 - entropies molaires standards (S°)

	Mg(l)	MgCl ₂ (l)	Cl ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9,2	- 598,5	0
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	42,7	133,6	223,0

- Potentiels standards des couples oxydant-réducteur :

	Ti ²⁺ (aq) / Ti(s)	Ti ₂ O ₃ (s) / Ti ²⁺ (aq)	TiO ₂ (s) / Ti ₂ O ₃ (s)
E° / V	-1,63	- 0,47	- 0,56

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

I- TITANE : ÉLÉMENT ET STRUCTURE.

1.1. L'atome de titane

1.1.1. Donner la structure électronique d'un atome de titane dans son état fondamental et justifier la position (ligne et colonne) de l'élément titane dans le tableau périodique des éléments. À quelle catégorie cet élément appartient-il ?

1.1.2. Indiquer la structure électronique de l'ion Ti^{2+} . Préciser le nombre d'électrons célibataires pour cet ion.

1.2. Le métal titane

La variété de titane solide stable au-dessus de 882 °C est le titane β qui cristallise dans le réseau cubique centré.

1.2.1. Représenter le schéma de la maille.

1.2.2. Exprimer, puis calculer le rayon métallique r de l'atome de titane sachant que la masse volumique ρ du titane β est égale à 4327 kg.m⁻³.

II- MÉTALLURGIE DU TITANE.

La réduction du tétrachlorure de titane par le magnésium, à 1073 K, est la dernière étape de la fabrication du titane métal. Dans cette partie, on étudie cette réaction en traçant le diagramme d'Ellingham relatif aux chlorures, ramené à une mole de dichlore, pour le titane et pour le magnésium, dans le domaine : 800 K < T < 1200 K.

2.1. On donne l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0$ associée à la réaction (1) et valable dans tout le domaine de température étudié :



Interpréter le signe de chacun des deux termes de $\Delta_r G_1^0$, après avoir précisé ce que chaque terme représente.

2.2. On considère la réaction (2) : $Mg(l) + Cl_2(g) = MgCl_2(l)$ d'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^0$.

Donner l'expression de $\Delta_r G_2^0$ en fonction de la température T.

2.3. Tracer sur la même feuille les courbes $\Delta_r G_1^0 = f_1(T)$ et $\Delta_r G_2^0 = f_2(T)$, si 1000 K < T < 1200 K.

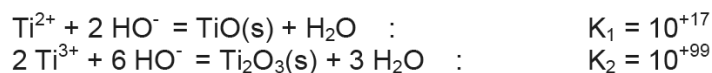
Échelle : 1 cm pour 20 kJ.mol⁻¹
 1 cm pour 20 K

2.4. Déduire du diagramme l'équation de la réaction qui se produit entre 1000 K et 1200 K. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de cette réaction, à 1073 K.

III- LE TITANE EN SOLUTION AQUEUSE : DIAGRAMME POTENTIEL-pH.

On se propose de déterminer les domaines de corrosion, passivation et immunité du titane à partir du diagramme potentiel-pH donné en annexe, **page 5/9**. Ce diagramme est tracé pour une concentration en chaque espèce dissoute égale à $10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$.

3.1. On donne :



3.1.1. Exprimer les constantes K_1 et K_2 en fonction des concentrations.

3.1.2. Calculer le pH limite d'existence de l'oxyde TiO(s) ainsi que celui de l'oxyde $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$ pour une concentration totale en élément titane dissous égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Déduire enfin que dans le domaine de pH considéré : $0 < \text{pH} < 14$, l'ion simple Ti^{3+} ne sera pas à considérer.

3.2. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément titane dans chacune des espèces suivantes :

- espèce dissoute : Ti^{2+}
- espèces solides : Ti(s) , TiO(s) , $\text{TiO}_2(\text{s})$ et $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$.

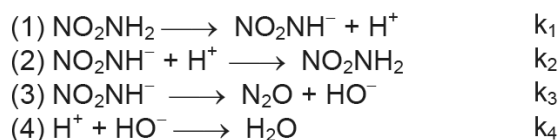
Placer ces espèces dans le diagramme donné en annexe (**page 5/9, à rendre avec la copie**) après avoir justifié simplement leur position les unes par rapport aux autres.

3.3. À l'aide du diagramme, on constate qu'une espèce se dismute. Quelle est cette espèce ?

3.4. Le titane est un métal très réducteur : préciser la grandeur qui permet de justifier cette affirmation. Pourtant, il est utilisé dans les alliages pour sa résistance à la corrosion. Expliquer cette apparente contradiction.

IV. CINÉTIQUE

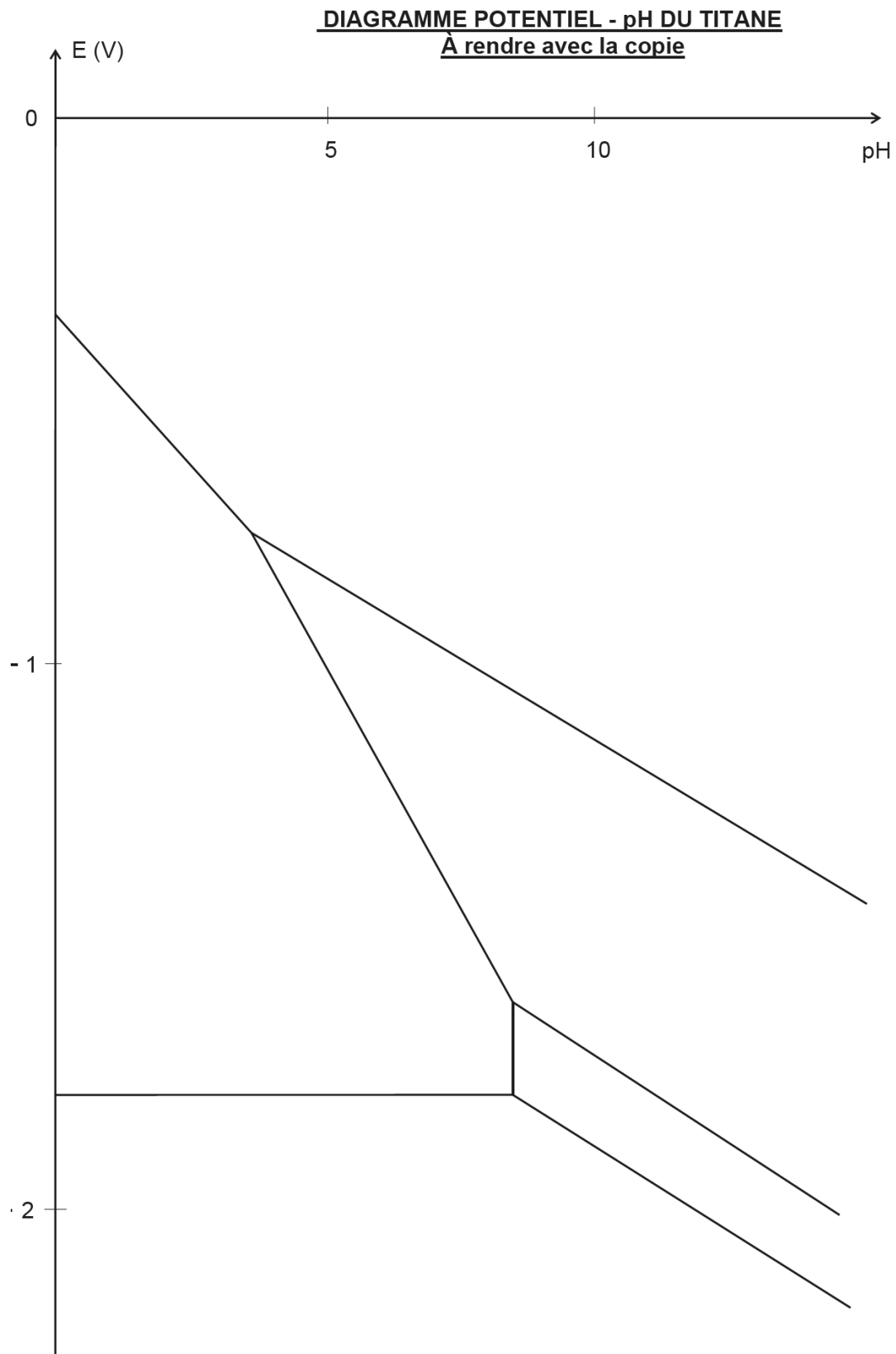
4.1. Pour la décomposition de la nitroamine en solution aqueuse : $\text{NO}_2\text{NH}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, on propose le mécanisme suivant ; k_i est la constante de vitesse de l'étape élémentaire (i) :



4.1.1. Choisir une définition pour la vitesse v de la réaction.

4.1.2. À l'aide de l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée à l'espèce NO_2NH^- , montrer que la vitesse de la réaction est $v = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}_2\text{NH}_2]}{k_2 [\text{H}^+] + k_3}$

4.2. Justifier que, dans une solution de pH fixé, la réaction est d'ordre 1. Exprimer alors la constante de vitesse k de la réaction.



CHIMIE ORGANIQUE
Partie 1 : synthèses et propriétés des alcools et polyols

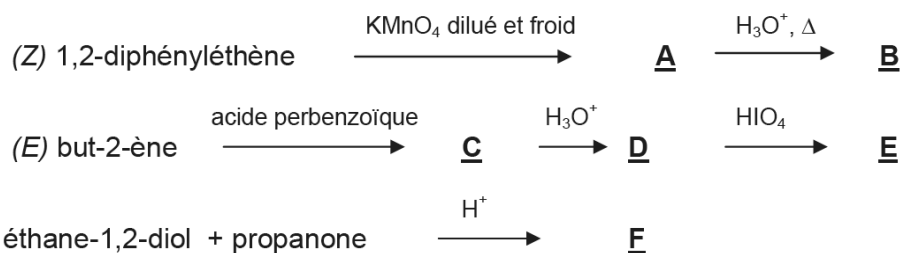
Les questions 1., 2. et 3. sont totalement indépendantes.

1. Donner les équations des réactions suivantes :

1.1. acide acétique (éthanoïque) avec le propan-1-ol en présence d'acide sulfurique ;

1.2. pentan-1-ol avec le chlorure de thionyle, SOCl_2 .

2. On considère les suites de réactions (toutes les synthèses sont indépendantes) :



2.1. Donner les formules semi-développées des composés A, B, C, D, E et F.

2.2. Préciser la stéréochimie de A et D.

2.3. Préciser le mécanisme de la transformation de A en B.

3. Diols et polymères.

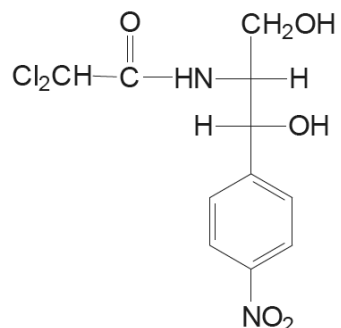
L'éthylèneglycol (éthane-1,2-diol) réagit avec l'acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique) en milieu acide phosphorique pour donner par polycondensation un polymère P.

3.1. Représenter le motif élémentaire de P.

3.2. Préciser à quelle famille de polymères appartient P.

Partie 2 : synthèse du chloramphénicol®

Le chloramphénicol® est un antibiotique important, à large spectre très utile dans le traitement de la fièvre typhoïde. Sa formule est donnée ci-dessous en représentation de Fischer.



Données

Élément	H	C	N	O	Cl
Numéro atomique	1	6	7	8	17

1. Déterminer le nombre d'atomes de carbone asymétriques de cette molécule et donner leur configuration absolue en justifiant la réponse.

2. La synthèse du chloramphénicol nécessite comme produit de départ le chlorure de 4-nitrobenzoyle. Pour synthétiser ce produit on utilise le toluène (ou méthylbenzène) sur lequel on fait réagir un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique concentré pour obtenir majoritairement un produit **G**.

G est ensuite oxydé par du permanganate de potassium en milieu acide sulfurique et à chaud. On obtient le produit **H**, qui est ensuite traité par le chlorure de thionyle pour aboutir au chlorure de 4-nitrobenzoyle.

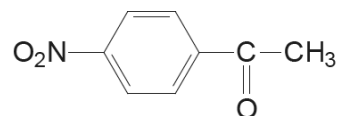
2.1. Identifier les produits **G** et **H** en complétant le tableau en annexe (page 9/9, à rendre avec la copie).

2.2. Donner le mécanisme de la synthèse de **G**.

2.3. Écrire l'équation de la réaction de **G** avec le permanganate de potassium en milieu acide.

3. Le malonate d'éthyle (propanedioate de diéthyle) réagit avec l'éthanolate de sodium pour former de l'éthanol et un carbanion **I1**. **I1** réagit avec le chlorure de 4-nitrobenzoyle pour donner le produit **I**.

I est alors hydrolysé en milieu basique (solution de soude). On obtient le produit **J** et de l'éthanol. **J** est ensuite chauffé en milieu acide ; il se forme la 4-nitroacétophénone (notée **K**) de formule :



K réagit mole à mole avec le dibrome en milieu acide pour aboutir à **L**.

L'action de l'hexaméthylènetétramine (qui réagit alors comme le ferait l'ammoniac) sur **L** permet de substituer à l'atome de brome un groupe amino NH_2 (réaction de Delépine). On obtient alors le produit **M** sur lequel on fait réagir le chlorure d'éthanoyle pour obtenir **N** : cette réaction a pour but de protéger la fonction amine.

On fait ensuite subir à **N** une réaction d'aldolisation croisée par action du méthanal en milieu basique (on indique que la fonction amide n'est pas concernée). On obtient alors **O**.

La réduction sélective du groupe carbonyle de **O** donne **R**.

L'hydrolyse de **R** en milieu basique donne **S**. La réaction de **S** avec le chlorure de dichloroéthanoyle, Cl_2CHCOCl , donne le chloramphénicol® (sans tenir compte de la stéréochimie).

3.1. Donner les formules semi-développées des composés **I1** à **S** en complétant le tableau en annexe (page 9/9, à rendre avec la copie).

3.2. Bromation de la 4-nitroacétophénone.

3.2.1. Donner les formules des produits obtenus si l'on avait réalisé cette bromation en milieu basique ; nommer ces produits.

3.2.2. Écrire l'équation de cette réaction de bromation en milieu basique.

3.3. Expliquer pourquoi il est nécessaire de protéger la fonction amine lors de cette synthèse.

3.4. Donner le mécanisme de la réaction **N** → **O**.

3.5. Indiquer le nom et la formule d'un réactif susceptible de transformer **O** en **R**. Préciser pourquoi on ne peut pas utiliser du dihydrogène en présence de catalyseur.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

<u>G</u>	<u>H</u>
<u>I</u>	<u>J</u>
<u>K</u>	<u>L</u>
<u>M</u>	<u>N</u>
<u>O</u>	<u>P</u>
<u>Q</u>	<u>R</u>
<u>S</u>	<u>T</u>

