

# CONCOURS EXTERNE DE L'AGRÉGATION DE PHYSIQUE

## SESSION 2005

### Solution de l'épreuve B (composition de chimie)

proposée par Alain LAFOND et Béatrice CAMÉLIO

#### Partie A : Le titane et ses composés

##### I - L'élément titane.

I.1. Deux atomes sont isotopes l'un de l'autre si leurs noyaux ne diffèrent que par leur nombre de neutrons. Ils ont le même nombre de protons et donc le même numéro atomique, ce sont deux atomes du même élément. Ex :  ${}^{46}_{22}\text{Ti}$  : 22 protons et 24 neutrons,  ${}^{47}_{22}\text{Ti}$  : 22 protons et 25 neutrons.

I.2. soit  $x_i$  la fraction molaire pour l'isotope  $i$ , on a :  $M(\text{Ti}) = \sum_i x_i \times M_i = 47,92 \text{ g.mol}^{-1}$ .

I.3.  $[\text{Ti}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

I.4.

a.  $E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti}) = 4 \times E_{3d}(\text{Ti}^*) - (2 \times E_{3d}(\text{Ti}) + 2 \times E_{4s}(\text{Ti}))$ . En effet les électrons (1s), (2s2p) et (3s3p) ne sont pas écartés par les électrons 4s et 3d car ces orbitales atomiques appartiennent à des groupes supérieurs donc l'énergie de ces orbitales atomiques de cœur est la même pour ces deux configurations.

b.  $E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti}) = 7,4 \text{ eV}$ . La configuration  $4s^2 3d^2$  est donc bien de plus basse énergie que  $4s^0 3d^4$  : c'est la configuration fondamentale de l'atome de titane.

I.5.

a. Par définition,  $E_i = \Delta_r U^\circ$  de  $\text{Ti}_{(g)} \rightarrow \text{Ti}_{(g)}^+ + e^-$  ;  $E_i = E(\text{Ti}^+) - E(\text{Ti}) = E(3d^2 4s^1) - E(3d^2 4s^2)$

b. Les électrons 3d ne sont pas écartés par 4s donc leur énergie est la même dans Ti que dans  $\text{Ti}^+$  d'où  $E_i = E_{4s}(\text{Ti}^+) - 2 \times E_{4s}(\text{Ti})$

$\sigma_{4s}(\text{Ti}^+) = 10 \times 1 + 8 \times 0,85 + 2 \times 0,85 = 18,50$  d'où  $E_{4s}(\text{Ti}^+) = -13,6 \times (22 - 18,50)^2 / 3,7^2 = -12,17 \text{ eV}$

Finalement,  $E_i(\text{Ti}) = 7,55 \text{ eV}$

##### II – Les halogénures de titane.

II.1.  $\text{TiCl}_4$  est une molécule covalente, formule VSEPR :  $\text{AX}_4$  (4 liaisons simples) de géométrie tétraédrique. Les liaisons sont polarisées mais parce que le tétraèdre est régulier, la molécule est apolaire.

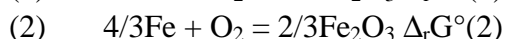
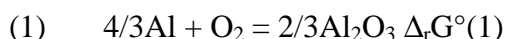
II.2. Les seules forces de cohésions intermoléculaires, dans le solide comme dans le liquide, sont de type forces de London. Ces forces augmentent avec la polarisabilité des molécules c'est-à-dire de Cl à I donc les températures de fusion et d'ébullition augmentent lorsque l'on passe de  $\text{TiCl}_4$  à  $\text{TiI}_4$ .

##### III – La métallurgie du titane.

III.1. Sur le diagramme, on porte les courbes donnant l'enthalpie libre standard de la réaction :

$2x/yM + O_2 = 2/yM_xO_y$  en fonction de la température. On suppose  $\Delta_rH^\circ$  et  $\Delta_rS^\circ$  indépendants de la température donc les courbes  $\Delta_rG^\circ(T)$  sont des segments de droite.

Prévision du sens d'évolution de la réaction entre  $Fe_2O_3$  et Al : (E) :  $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$

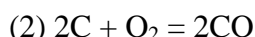


On a  $\Delta_rG^\circ(E) = 3/2\Delta_rG^\circ(1) - 3/2\Delta_rG^\circ(2)$ . Or on voit que dans tout le domaine de température étudié, la droite d'Ellingam (1) est en dessous de (2). Donc  $\Delta_rG^\circ(E) < 0$  et la réaction (E) est favorisée dans le sens de la réduction de l'oxyde de fer ; c'est l'aluminothermie.

III.2. Les seuls métaux, parmi ceux proposés, susceptibles de réduire  $TiO_2$  sont Al et Mg. Ces métaux réducteurs sont obtenus par une voie électrochimique et sont donc très coûteux. Il n'est pas économiquement rentable de les utiliser dans la métallurgie du titane.

III.3.

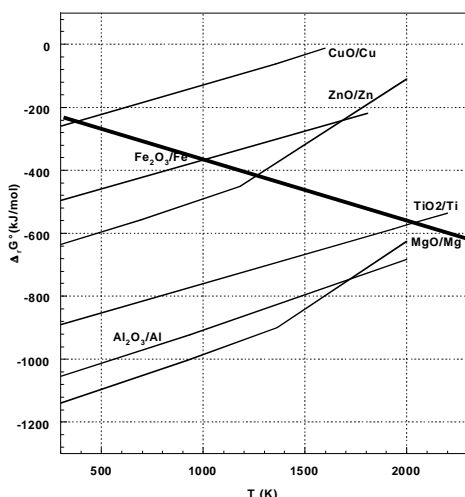
a Il faut tracer la droite donnant la variation thermique de l'enthalpie libre standard de la réaction :



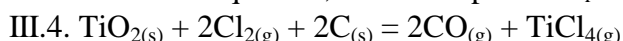
Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham on calcule les grandeurs thermodynamiques à 298°C.

$\Delta_rH^\circ = -221 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_rS^\circ = 178,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  soit  $\Delta_rG^\circ = -221 - 0,179 \times T \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\Delta_rG^\circ(500K) = -310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_rG^\circ(2000K) = -579 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (cf graphe).



b. D'après le graphe et ce qui a été rappelé sur le diagramme d'Ellingham, on voit que la réduction de  $TiO_2$  est thermodynamiquement favorisée si  $T > 2000K$ . Cette limite est la température d'inversion de l'équilibre, elle correspond à  $\Delta_rG^\circ = 0$ .

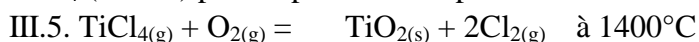


a.  $\Delta_rH^\circ = -39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_rS^\circ = 242,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  soit  $\Delta_rG^\circ = -39 - 0,242 \times T \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

On voit que  $\Delta_rG^\circ < 0$  quelque soit le domaine de température. L'équilibre est donc toujours thermodynamiquement favorisé vers la formation de  $TiCl_4$ .

b. La température, assez élevée, est choisie pour augmenter la cinétique. Pas trop élevée car la réaction est exothermique et l'équilibre serait défavorisé à plus haute température et le coût serait plus élevé.

c. On peut diminuer la température des produits formés en dessous de la température d'ébullition de  $TiCl_4$  (136°C) pour séparer ce composé des autres constituants gazeux du mélange réactionnel.

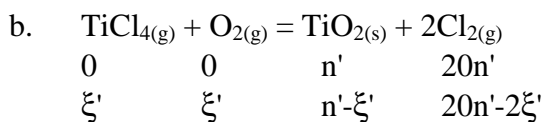


a. 
$$\begin{array}{ccccccc} n_o & n_o & 0 & 0 & & & \\ n_o - \xi & n_o - \xi & \xi & 2\xi & n_t = 2n_o & & \end{array}$$

$K' = \frac{(p(Cl_2))^2}{(p(TiCl_4) \times p(O_2))} = 4 \times \xi^2 / (n_o - \xi)^2$  d'où  $2\xi / (n_o - \xi) = \sqrt{K'}$

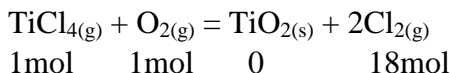
soit  $\xi = n_o \times \sqrt{K'} / (2 + \sqrt{K'}) = 1,77 \text{ mol}$ .

on en déduit :  $p(TiCl_4) = p(O_2) = 0,32 \text{ bar}$  et  $p(Cl_2) = 4,92 \text{ bar}$ .



$$K' = (20n'-2\xi')^2/\xi'^2 \text{ d'où } \xi' = 20n'/(2+\sqrt{K'}) = 1,17 \text{ mol.}$$

Cet avancement ne peut pas être atteint car il n'y a que 1 mol de  $\text{TiO}_2$  à l'état initial. Il y a rupture d'équilibre et la réaction est totale donc en réalité  $\xi' = \xi'_{\text{max}} = 1 \text{ mol}$ . La composition est donc

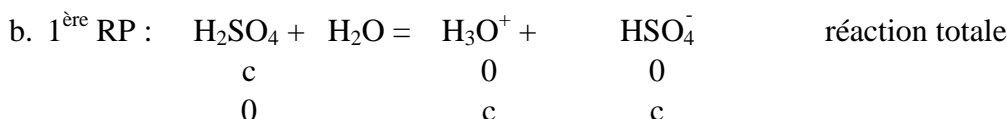
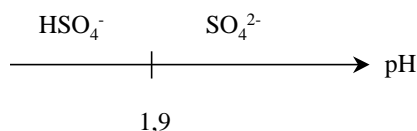


c. La quantité de matière de composés gazeux est indépendante de l'avancement de la réaction, la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre et l'équilibre n'est pas modifié par un changement de pression totale à composition constante et température constante.

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

IV.1. – Solution d'acide sulfurique.

a. 1<sup>ère</sup> acidité forte donc pour  $c > 1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{pH} < 0$ , c'est le domaine de prédominance de  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



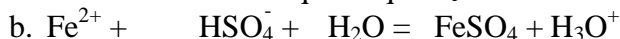
$$K_a = h \times (h-c) / (2c-h) \text{ d'où } h^2 + (K_a-c) \times h - 2 \times c \times K_a = 0$$

finalement,  $h = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 1,83$

c. Si la solution est concentrée, les coefficients d'activité sont notablement différents de 1 et la relation entre les concentrations et la constante  $K_a$  n'est plus celle utilisée dans le calcul précédent. D'autre part,  $\text{pH} \neq -\log(h)$ . Il n'est donc plus possible de calculer le pH d'une telle solution par la même méthode.

IV.2. –  $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4$

a. Si l'équilibre est déplacé vers la droite lorsque la température diminue cela signifie que cette réaction est exothermique et que  $\Delta_r H^\circ < 0$ .



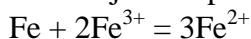
IV.3. – Élimination des ions fer(III).

a.  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$  apparition du précipité si  $[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3 \geq K_s$ . On fait le calcul à la limite.

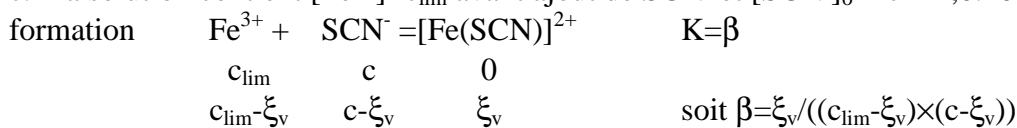
On obtient donc  $[\text{HO}^-] = \sqrt[3]{K_s/[\text{Fe}^{3+}]}$  On néglige la dilution donc  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{HO}^-] = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$  on en déduit  $\text{pH} = 1,37$ . Le précipité apparaît pour  $\text{pH} > 1,37$ .

b. Par ajout de poudre de fer on peut réduire les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . C'est le procédé de cémentation.



c. La solution contient  $[\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{lim}}$  avant ajout de  $\text{SCN}^-$  et  $[\text{SCN}^-]_0 = c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

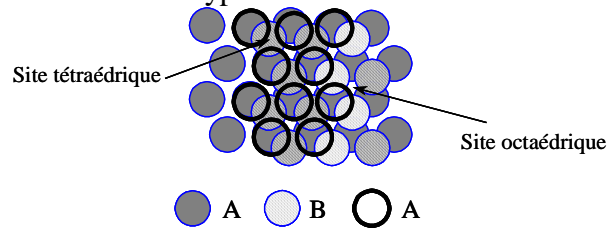


au seuil de détection de la couleur du complexe  $\xi_v = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$c_{lim} = \xi_v / (\beta \times (c - \xi_v)) + \xi_v \approx \xi_v / (\beta c + 1)$  car  $\xi_v \ll c$ . On obtient  $c_{lim} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . On détectera la coloration du complexe si  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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

### V.1 – Empilement des plans d'atomes de type ABAB...



V.2 – Les sites octaédriques sont formés de 3 atomes du plan A et 1 atome du plan B. Les sites tétraédriques sont formés de 3 atomes de chacun des plans A et B. Voir figure.

### V.3

a. La maille hexagonale conventionnelle est donnée sur la figure ci-contre.

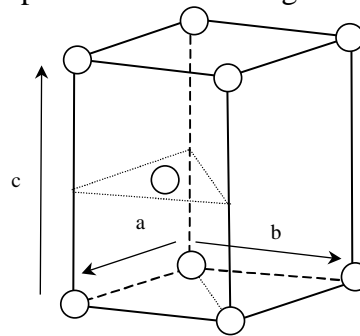
b.  $a=b \neq c$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$ . Cette maille 1/3 du prisme à base hexagonale.

c. 1 nœud par maille (1 à chaque sommet)

### V.4 –

a. Les atomes sont en position  $(0;0;0)$  et  $(2/3;1/3;1/2)$  voir figure

b. 2 atomes par maille.



V.5 – Pour calculer la taille d'un site, on détermine le rayon maximal d'un atome qui peut se placer dans le site formé par les atomes, de rayon R, de la structure compacte. Dans la structure cfc on a les relations suivantes :

$$a\sqrt{2} = 4R \quad \text{contact des atomes de la structure le long de la diagonale d'une face}$$

$$2r + 2R = a \quad \text{site octaédrique au milieu d'une arête et "contact" avec les atomes R.}$$

soit  $r = R(\sqrt{2} - 1)$  la taille d'un site octaédrique dans une structure compacte (cfc ou hc) est  $r = 0,414 \times R$ .

V.6 – Une structure ionique est stable si le rayon des cations qui se placent dans les sites est supérieur à la taille du site. Ici  $r(\text{Ti}^{4+})/R(\text{O}^{2-}) = 0,61 > (\sqrt{2} - 1)$ , la condition de stabilité est vérifiée.

### V. 7–

a. Dans la maille quadratique, il y a 2 atomes de titane (1 au sommet et 1 au centre) et 4 atomes d'oxygène (2 sur les faces et 2 à l'intérieur de la maille). La formulation est donc bien  $\text{TiO}_2$  avec 2 groupements formulaires par maille.

$$b. \rho = Z \times M(\text{TiO}_2) / (N_a \times a^2 \times c) = 4,25 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}.$$

$$V.8 - d_{110} = a/\sqrt{2} = 324,84 \text{ pm et } d_{101} = 1/(1/a^2 + 1/c^2)^{1/2} = 248,76 \text{ pm.}$$

$$2d \times \sin\theta = \lambda \text{ soit } 2\theta = 2 \times \text{Arcsin}(\lambda / (2 \times d)) \text{ on trouve : } 2\theta(110) = 27,434^\circ \text{ et } 2\theta(101) = 36,076^\circ.$$

V.9 –  $\text{VO}_2$  est isotype de  $\text{TiO}_2$  rutile donc les 2 premières raies du diagramme de diffraction sont (110) et (101).

$$a. d = \lambda / (2 \times \sin\theta) \text{ soit } d_{110} = 322,15 \text{ pm et } d_{101} = 242,23 \text{ pm.}$$

$$d_{110} = a/\sqrt{2} \text{ donc } a = d_{110} \times \sqrt{2} = 455,6 \text{ pm}$$

$$d_{101} = 1/(1/a^2 + 1/c^2)^{1/2} \text{ donc } c = 1/(1/(d_{101})^2 - 1/a^2)^{1/2} = 286,0 \text{ pm.}$$

b. Dans  $\text{VO}_2$ , le vanadium est au même degré d'oxydation que Ti dans  $\text{TiO}_2$ . La diminution des paramètres de maille de  $\text{TiO}_2$  à  $\text{VO}_2$  s'explique par la contraction du nuage électronique pour les ions isoélectroniques lorsque l'on se déplace dans une même période de la classification périodique.

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

### I – Les alliages contenant du titane.

#### I.1 – Généralités

a. Le titane est un métal peu dense avec de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion.

b. Différents type d'alliages entre les métaux A et B :

- alliage de substitution lorsque les structures de A et de B sont semblables et que les rayons atomiques sont proches.

- alliage d'insertion lorsque la structure du métal A peut accueillir les atomes B dans les interstices du réseau cristallin de A. La condition est que l'atome B soit beaucoup plus petit que l'atome A.

#### I.2 –

a.  $x(\text{Ti}) = \frac{w(\text{Ti}) \times M(\text{Fe})}{(1-w(\text{Ti})) \times M(\text{Ti}) + w(\text{Ti}) \times M(\text{Fe})} = 0,333 \approx 1/3$

la formule de ce composé défini est donc  $\text{TiFe}_2$ .

b. I : liquide homogène (Ti + Fe)

II : liquide + solution solide  $\alpha$

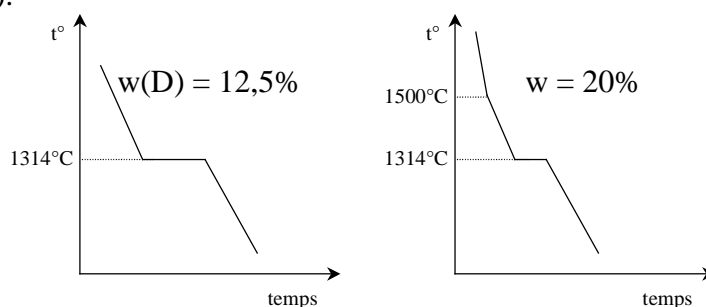
III : liquide +  $\text{TiFe}_2$  solide

c. Domaine IV,  $T < 600^\circ\text{C}$  : Fe solide +  $\text{TiFe}_2$  solide,  $T > 600^\circ\text{C}$  : solution solide  $\alpha$  +  $\text{TiFe}_2$  solide.

d.  $v = n - r - q + 1 - \phi$  ici  $n - r = 2$  ;  $q = 0$  ;  $\phi = 3$  liquide, solution solide  $\alpha$  et  $\text{TiFe}_2$ , soit une variance égale à 0 (la pression n'est pas un facteur d'équilibre).

Tant que ces 3 phases coexistent, le système est parfaitement déterminé. En particulier la température est constante et la composition de toutes les phases est fixée : les solides sont de composition parfaitement définie et le liquide a la composition  $w(D)$  du point eutectique.

e. Sur les courbes de refroidissement, on observe un changement de pente à la traversée du liquidus. À la température de l'eutectique, on observe un palier isotherme durant la solidification. Ce palier est d'autant plus long que la composition est proche de celle de l'eutectique (maximale en à la composition de D).

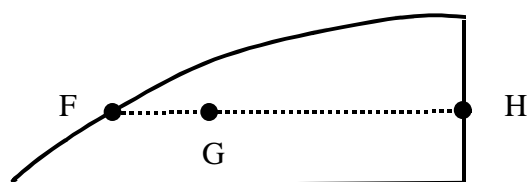


f.  $w(\text{F})=0,17$  ;  $w(\text{G})=0,20$  ;  $w(\text{H})=0,30$

équilibre liquide +  $\text{TiFe}_2$  solide

$m_{\text{liq}}/m_{\text{tot}} = \text{GH}/\text{FH}$  soit  $m_{\text{liq}} = 0,10/(0,30-0,17) \times m_{\text{tot}} = 76,9 \text{ g}$ .

La composition de ce liquide est  $x(\text{F}) = 0,17$  soit une masse de titane  $m(\text{Ti}) = 13,1 \text{ g}$



## II Photocatalyse TiO<sub>2</sub>.

II.1 – Le phénomène de photocatalyse a lieu à la surface des particules de TiO<sub>2</sub>. Il est d'autant plus rapide que la surface est grande pour une quantité donnée de catalyseur. Le rapport entre la surface et la masse (S/m) d'un matériau augmente lorsque la taille des particules diminue ce qui explique que le phénomène de photocatalyse ne soit mesurable que pour des particules de TiO<sub>2</sub> de petite taille.

II.2 -

a. Le maximum d'absorbance du bleu de méthylène se situe vers 650 nm. On utilisera cette longueur d'onde pour le suivi cinétique de cette réaction. Pour cette valeur de la longueur d'onde, on aura une sensibilité de la mesure maximale. De plus, au voisinage du maximum de la courbe d'absorbance, la mesure n'est pas trop affectée par de faibles variations de longueur d'onde du spectrophotomètre.

b.  $A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \times l \times c$  ;

A : absorbance de la solution à la longueur d'onde  $\lambda$ , grandeur sans dimension.

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire pour  $\lambda$ , unité : L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

l : longueur de la cuve du spectrophotomètre, en cm.

c : concentration de la solution étudiée en mol.L<sup>-1</sup>.

c. A est proportionnelle à la concentration en colorant (seule espèce colorée)

colorant + nO<sub>2</sub> = produits de décomposition (incolores)

$$\begin{array}{ccc} c_0 & \text{excès} & 0 \\ c_0 - \xi_v & \text{excès} & f(\xi_v) \end{array}$$

par définition la vitesse de décomposition (disparition) du colorant est :

$$v = d\xi_v/dt = -d[\text{colorant}]/dt = -(\epsilon \times l)^{-1} \times dA/dt$$

Le suivi de l'évolution temporelle de A permet de suivre la cinétique de la décomposition du colorant.

II.3 -

a.  $C_{16}H_{18}N_3S^+ + 51/2 O_2 = 6H^+_{(aq)} + 16CO_2 + 6H_2O + 3NO_3^- + SO_4^{2-}$

b. Cette réaction fait intervenir un très grand nombre de molécules et ne peut pas être un processus élémentaire. En effet les étapes élémentaires sont toujours des réactions très simples, la plupart du temps mono ou bi-moléculaires.

c. Si la réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif cela signifie que l'on peut écrire :

$$v = k \times [BM]^\alpha \times [O_2]^\beta$$

II.4 -

a. La vitesse est l'opposée de la pente de la tangente à la courbe au point considéré.

$v_d(RC) = -d[RC]/dt$ , on trouve  $v_d = 48/90 = 0,53 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

b. Pour une réaction du premier ordre, le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale. La concentration en colorant est donc divisée par 2 pour chaque période égale à  $t_{1/2}$ .

Pour le rouge du Congo on a :

t (min)	0	27	54	80	107
c(μmol.L <sup>-1</sup> )	80	40	20	10	5

Aux erreurs de mesure sur la courbe près, les intervalles de temps sont constants. La réaction est donc bien du premier ordre.

c. Dans le cas d'une réaction du premier ordre, la loi cinétique est la suivante :

$$c(t) = c_0 \times \exp(-k_{app} \times t) \text{ où } k_{app} \text{ est la constante apparente de vitesse (} k_{app} = k \times [O_2] \text{ et } [O_2] = \text{cste)}$$

Il suffit de tracer la courbe  $\ln(c(t)) = f(t)$ , on doit obtenir une droite de pente  $-k_{app}$

En effectuant une régression linéaire on trouve :

coefficient de corrélation :  $R = -0,99965$  donc réaction du premier ordre.

$$k_{app} = 4,96 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

d. Pour une réaction du premier ordre  $t_{1/2} = \ln(2)/k_{app} = 14 \text{ min.}$

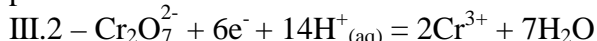
### III -

#### III.1 -

a. Le dichromate de potassium est cancérigène surtout à l'état solide en cas d'inhalation de poussières. Toutes les formes de chrome au degré d'oxydation +VI sont très toxiques.

b. Dans la mesure du possible il faut remplacer cet oxydant par une autre espèce comme  $\text{MnO}_4^-$ . Si la manipulation est indispensable, il faut travailler sous la hotte avec le solide ou les solutions concentrées et ne fournir aux élèves que des solutions diluées.

c. Les solutions non utilisées sont réduites par le fer(II) :  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$  en ajoutant de la soude, on précipite  $\text{Cr(OH)}_3$  que l'on peut déhydrater pour obtenir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cet oxyde n'est pas toxique et peut être évacué sans coût excessif.



On voit que 1 mol d'ions dichromate peut oxyder la même quantité de réducteur que 1,5 mol de dioxygène.

Soit  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  le nombre de mol d'ions dichromate utilisées pour oxyder complètement les espèces contenues dans le prélèvement analysé de volume  $V_p$ .

On a donc  $\text{DCO} = 1,5 \times M(\text{O}_2) \times n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times V(\text{ref})/V_p$  avec  $V(\text{ref}) = 1\text{L}$ .

Soit numériquement :  $\text{DCO} = 48/V_p \times n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  où  $V_p$  est en mL et  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  en  $\mu\text{mol}$ .

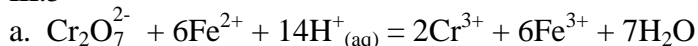
III.3 - La réaction d'oxydation par les ions dichromate n'est pas très rapide. Il est donc impossible de réaliser un dosage direct dans lequel on arrêterait l'ajout d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à l'équivalence du dosage. En mettant un excès de réactif et en attendant assez longtemps, on est sûr que l'oxydation est totale.

#### III.4 -

a. Dans la demi-équation redox écrite plus haut on voit que des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont consommés en même temps que les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Le pouvoir oxydant de ces ions est donc plus élevé à pH acide.

b. On utilise l'acide sulfurique car l'anion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) n'est pas oxydant, il n'y a donc pas de risque de perturbation du dosage redox.

#### III.5 -



b. A l'équivalence d'un dosage, on a ajouté les réactifs dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

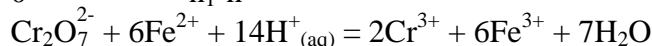
c. La DCO maximale que l'on peut mesurer avec ce protocole sera atteinte lorsque tous les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  auront été consommés. On a donc  $\text{DCO}_{\text{maxi}} = 48/2 \times 4,17 \times 2 = 200 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ .

d. Si l'on réalise une deuxième fois la même expérience avec un temps plus long, le volume de la solution de fer(II) utilisée pour doser l'excès d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sera le même si l'oxydation était totale.

e. Colorant +  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  = produit de décomposition

$$n \qquad n_1 \qquad 0$$

$$0 \qquad n_1 - n$$



$$n_1 - n \qquad n_2$$

$$0 \qquad 0 \text{ (équivalence) donc } n_2 = 6 \times (n_1 - n)$$

Finalement la quantité d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  utilisée dans la première réaction est  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n - n_1 - n_2/6$

La DCO est donc  $\text{DCO} = 48/2 \times (c_1 V_1 - c_2 V_{eq}/6)$  avec  $c_1$  et  $c_2$  en  $\text{mmol.L}^{-1}$  et  $V_1$  et  $V_{eq}$  en mL.

soit  $\text{DCO} = 64 \text{ mg.L}^{-1}$ .

D'après l'équation bilan écrite pour l'oxydation du bleu de méthylène par  $O_2$  ( $BM + 51/2 O_2$ ) il faut 2,04 mmol de dioxygène par litre de solution. Soit DCO = 65  $mg.L^{-1}$ .  
Ces deux résultats sont tout à fait concordants.

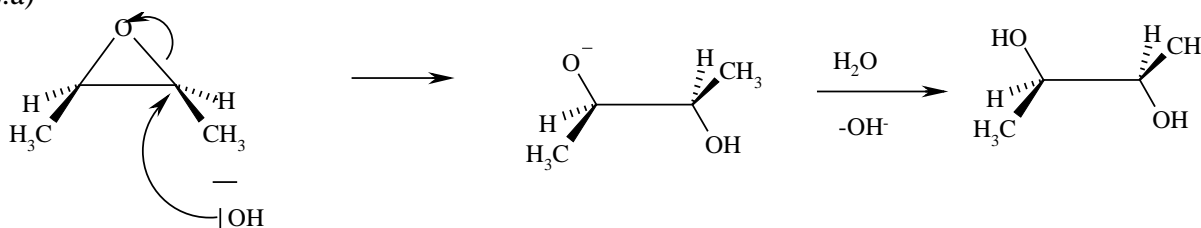
## Partie C : Utilisation du titane en chimie organique

### I.

#### I.1.

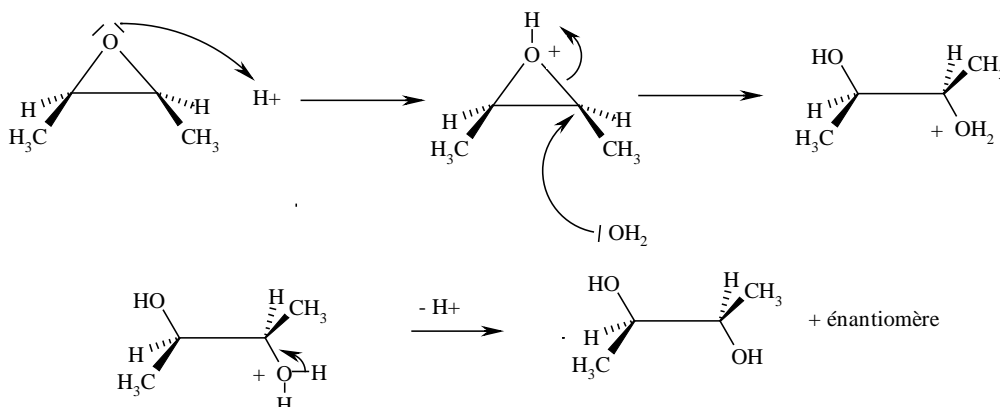
- On peut utiliser de l'oxygène en présence d'un catalyseur à base d'argent ou bien un peroxyacide (cf cours), par ex. le MCPBA (acide métachloroperbenzoïque).
- Mélange de stéréoisomères car le pont oxygène peut se faire soit au-dessus soit au-dessous du plan de la double liaison. On obtient un mélange d'énantiomères

#### I.2.a)



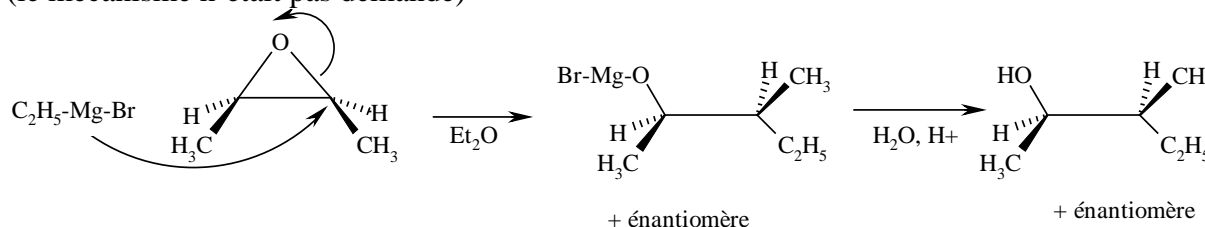
On obtient également l'autre énantiomère puisque l'attaque peut se faire sur l'autre carbone avec une probabilité égale : on obtient le mélange racémique.

- On obtient la même chose en milieu acide, mais avec un mécanisme différent : il commence par l'attaque de  $H^+$  sur l'oxygène, et la réaction est aussi stéréospécifique anti (le mécanisme n'était pas demandé) :



- La molécule étant symétrique, on obtient deux signaux : un doublet et un quadruplet dans le rapport (3/1), le doublet étant plus déblindé que le quadruplet (proximité de O)

- (le mécanisme n'était pas demandé)



On obtient un alcool avec deux atomes de carbone de plus. La réaction s'apparente à une  $SN_2$ .

- On peut proposer l'action de  $OsO_4$  suivi d'hydrolyse ou l'action de  $KMnO_4$  dilué neutre ; dans les deux cas la réaction est stéréospécifique syn.

II.1. (+) signifie dextrogyre, (-) signifie lévogyre.

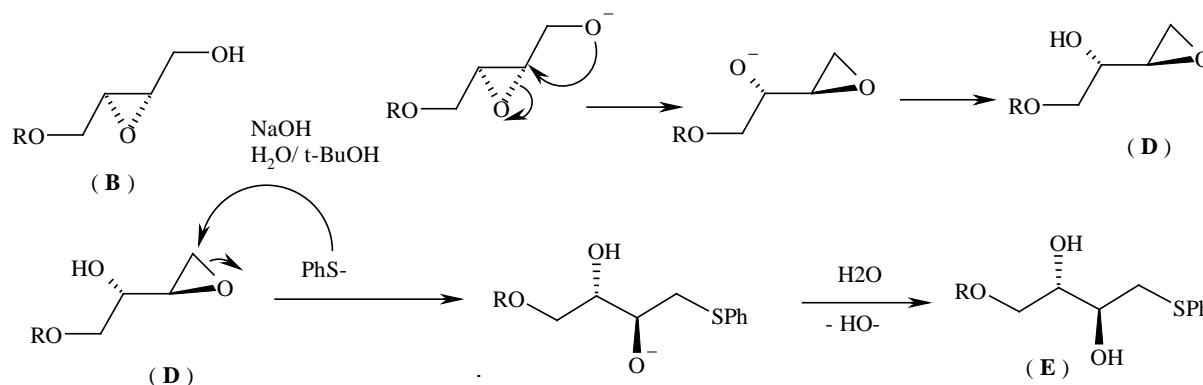
II.2. Les deux carbones sont de configuration R.



III.1. (E)-4-diphénylméthoxybut-2-én-1-ol ou (E)-6,6-diphényl-5-oxahex-2-én-1-ol.

III.2.a) le noyau benzénique stabilise la base conjuguée par délocalisation électronique, il augmente donc l'acidité par rapport à RSH.

b)



IV.1. On peut protéger un alcool par passage à l'ester, ou une fonction amine primaire par passage à l'amide, etc... L'important étant que ces transformations soient réversibles, de façon à régénérer la fonction d'origine.

IV.2.

a) G est la propanone. (Rqe : on utilise aussi le 2,2-diméthoxypropane)



b) Cas général :  $2 \text{ROH} + \text{G} = \text{acétal} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$

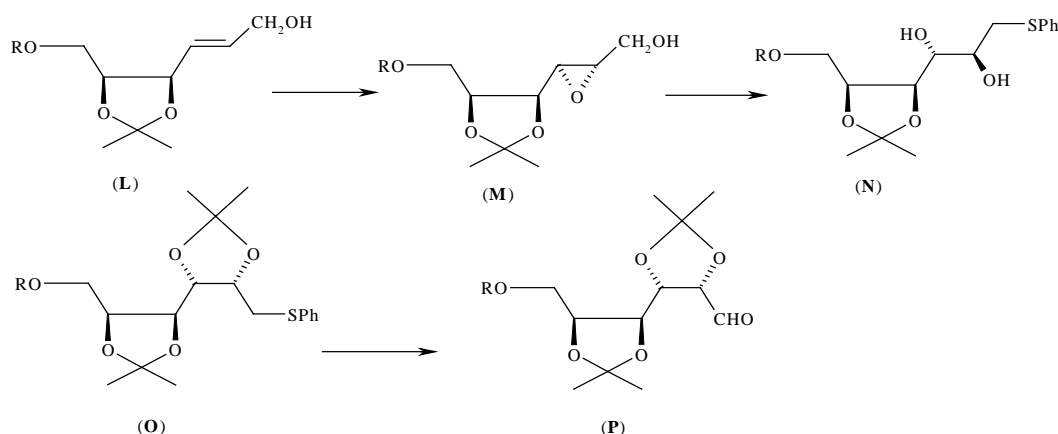
Considérons l'entropie de ces deux réactions : dans le premier cas  $\Delta_r n = 0$  (pas de variation du nombre de molécules), dans le deuxième cas  $\Delta_r n = -1$ ; donc  $\Delta_r S^\circ_1 > \Delta_r S^\circ_2$ . Or les liaisons rompues ou formées sont de même nature dans les deux cas, les termes enthalpiques sont donc du même ordre de grandeur. Sachant que  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ , on en déduit  $\Delta_r G^\circ_1 < \Delta_r G^\circ_2$  et donc  $K^\circ_1 > K^\circ_2$ . (Rqe : dans le cas du 2,2-méthoxypropane,  $\Delta_r n = +1$ , la situation est encore plus favorable.)

c) Par excès de l'un des réactifs ou par élimination (distillation) de l'un des produits on peut déplacer l'équilibre vers la formation de l'acétal.

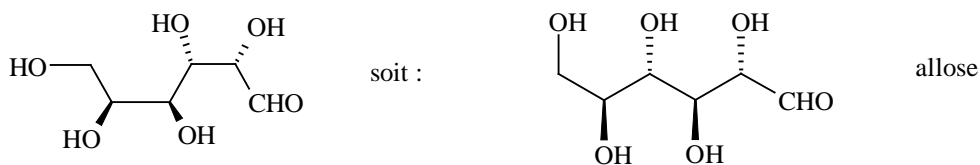
IV.3 a) C'est une réaction de Wittig, le réactif utilisé est  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ .

b) C'est une réduction de l'aldéhyde en alcool, on peut utiliser au laboratoire  $\text{NaBH}_4$ , ou  $\text{LiAlH}_4$  (plus réactif).

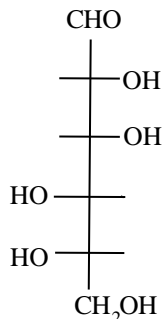
V.1.



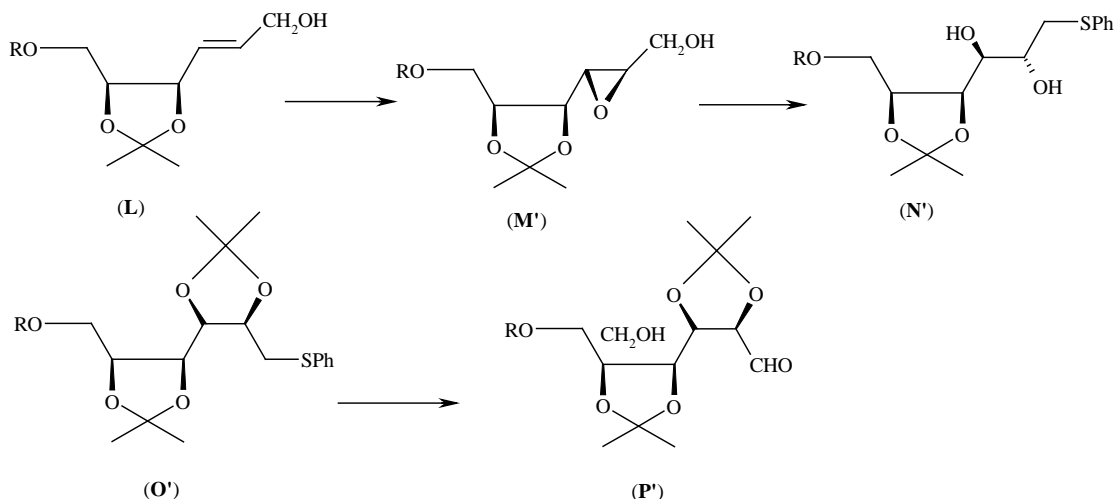
V.2. Après hydrolyse des acétals et transformations de -OR en -OH, la configuration des carbones asymétriques ne change pas, on obtient donc :



V.3.a) La notation L correspond à la nomenclature des sucres : en représentation de Fischer, la fonction aldéhyde étant vers le haut, le C n°5 a la fonction –OH à gauche :



b) On remarque que la différence entre le L-mannose et le L-allose vient de la configuration des carbones 2 et 3 ( le n°1 étant l'aldéhyde) Il suffit donc de modifier la synthèse à partir de (L) : l'étape suivante sera donc une EAS utilisant le (-)DIPT, ce qui permettra les transformations suivantes :



La suite (hydrolyses) permet d'obtenir le L-mannose :

