

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2001

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PSI

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

(L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit)

Sujet mis à la disposition des concours : ENSTIM,TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2001-Filière PSI

Cet énoncé comporte 6 pages de texte.

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.

DEBUT DE L'ENONCE

LE TITANE

Le sujet s'intéresse à la chimie du titane. Il possède trois parties totalement indépendantes. Toutes les données numériques ont été arrondies afin de faciliter les calculs. Il est demandé au candidat de fournir des expressions littérales et les valeurs numériques des résultats.

L'élément titane est utilisé pour les propriétés physiques (mécaniques, optiques,...) et chimiques de certains de ses composés, notamment :

- il est utilisé dans l'industrie de la peinture sous forme de dioxyde de titane (TiO_2) qui est le meilleur pigment blanc actuellement disponible.
- le métal est utilisé dans l'aéronautique.
- en chimie organique, la découverte de son utilisation couplée à l'aluminium sous forme de catalyseur de polymérisation, a valu un prix Nobel aux chimistes Ziegler et Natta. Nous verrons une autre application du titane dans une synthèse asymétrique.

I Etude structurale

Données numériques :

Titane : $Z = 22$ $M_{\text{T}} = 48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_{\text{A}} = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1 – Donner, sans la justifier, la configuration électronique du titane dans son état fondamental. A quelle famille appartient-il ?

Tournez la page S.V.P.

2 – Quels degrés d'oxydation possède-t-il ? Quels sont les plus stables ? Justifier votre réponse.

3 – Le titane cristallise sous deux formes allotropiques : Ti_{α} et Ti_{β} . Ti_{α} correspond à un empilement de type hexagonal compact. Par quelle technique expérimentale détermine-t-on la structure des cristaux ? Représenter une maille de Ti_{α} . Connaissant le paramètre de maille $a = 300$ pm, calculer la valeur du paramètre c de la maille.

On donne : $\sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0,82$.

Calculer aussi la masse volumique de Ti_{α} . Commenter ce dernier résultat et justifier l'utilisation du titane dans l'aéronautique par exemple.

4 – Le titane β correspond à un mode d'empilement cubique centré de paramètre $a = 330$ pm. Calculer la compacité de cette structure ainsi que le rayon de l'atome de titane dans cette structure. On donne : $\sqrt{3} \approx 1,7$.

II Elaboration du titane

Données numériques :

	O ₂	Cl ₂	C graphite	TiO ₂ (s)	TiCl ₄ (g)	Ti _α	CO (g)
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	0	-900	-750	0	-100
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	200	200	10	50	350	30	200

$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V

$\ln x = 2,3 \log x$

$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ V

$2,3 RT/F = 0,06$ V

A Purification du minerai

Il existe deux méthodes de purification des minerais d'oxyde de titane : le procédé sulfurique et le procédé au dichlore. En France, seul le procédé à l'acide sulfurique est utilisé à partir de minerais pauvres en dioxyde de titane (moins de 60 % en TiO₂), comme l'ilménite, approximativement FeTiO₃.

Le minerai est broyé, puis attaqué par de l'acide sulfurique concentré (85 – 92 %) vers 200°C. Le titane se retrouve alors sous forme d'ions TiO₂⁺, et les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ passent en solution. On transforme les ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺ par ajout de fer. Les boues inattaquées sont séparées par filtration. La plus grande partie des ions Fe²⁺ est éliminée de la solution lors du refroidissement par cristallisation de FeSO₄, 7 H₂O. On évite ainsi le rejet de sulfate ferreux à la mer comme cela se faisait autrefois (l'oxydation des ions ferreux donne des ions ferriques et des boues rouges). La solution est alors concentrée et chauffée vers 110°C pendant plusieurs heures, ce qui provoque la précipitation d'un "gel" de formule approximative TiO(OH)₂. Le gel d'hydroxyde (TiO(OH)₂) est séparé par filtration et lavage puis calciné vers 1000°C dans des fours tournants. On obtient alors TiO₂ pur.

La consommation de H₂SO₄ est comprise entre 2,2 et 4 tonnes par tonne de TiO₂ produit.

5 – Quels sont les degrés d'oxydation du titane dans FeTiO₃ (où le fer est au degré d'oxydation +II), TiO₂, TiO²⁺ et TiO(OH)₂ ? Conclure sur la présence ou non de réactions d'oxydoréduction pour le titane.

6 – En considérant les potentiels standards, justifier le fait que rajouter du fer à la solution acide permet de réduire les ions Fe³⁺ en Fe²⁺ (Le raisonnement ne prendra en compte que les espèces du fer, on ne demande pas de justifier l'absence d'attaque du fer par H⁺ dans ces conditions).

Le titane est en fait utilisé à 95 % sous forme de dioxyde de titane TiO₂. En effet, il est le meilleur des pigments blancs. De plus il est inerte chimiquement donc très stable et non toxique. Il est donc utilisé dans les peintures, le papier...

Nous allons nous intéresser maintenant à l'élaboration du titane métal.

B Passage au tétrachlorure de titane

Pour obtenir le titane métal, il faut réduire le dioxyde de titane. Un réducteur très utilisé en sidérurgie est le carbone graphite (coke).

7 – Tracer sur la copie le diagramme d'Ellingham pour les couples $\text{TiO}_2(\text{s})/\text{Ti}$ et $\text{CO}(\text{g})/\text{C}_{\text{graphite}}$ entre 0 et 2500 K. Le coefficient stoechiométrique du dioxygène sera pris égal à 1 (en valeur absolue). L'échelle sera la suivante :

$$\begin{aligned} \text{abscisse :} & \quad 1 \text{ cm} = 200 \text{ K} \\ \text{ordonnée :} & \quad 1 \text{ cm} = 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ecrire la réaction de réduction de TiO_2 par le carbone graphite. Montrer que cette réaction n'est possible qu'à très haute température.

En fait on ne fait pas comme cela car à ces températures il y a formation de carbures de titane qui empoisonnent le titane. On passe donc par un intermédiaire qui est le tétrachlorure de titane TiCl_4 , que l'on prépare par attaque du minerai.

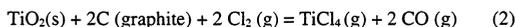
8 – Une méthode de passage de TiO_2 à TiCl_4 consisterait en la chloration directe de TiO_2 :



A l'aide des valeurs numériques, calculer $\Delta_r G^\circ_1(T)$. Montrer qu'il est nécessaire d'opérer à plus de 1800 K pour obtenir une réaction totale ($K^\circ > 10$). On donne : $R \cdot \ln(10) = 20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En fait, cette réaction est utilisée dans le sens inverse pour régénérer l'oxyde à partir du chlorure dans le procédé d'obtention du dioxyde de titane au dichlore.

9 – En pratique, l'oxyde est mélangé à du coke (environ 100 à 450 kg par tonne de minerai) vers 800 – 1000°C, selon le bilan :



Puis $\text{TiCl}_4(\text{g})$ est condensé sous forme liquide et purifié par distillation fractionnée.

Calculer $\Delta_r G^\circ_2(T)$. Montrer que dans l'intervalle de température considéré, la réaction est thermodynamiquement possible.

C Obtention du titane

10 – TiCl_4 est un liquide non conducteur, la réduction électrochimique est donc impossible. On envisage donc une réduction métallurgique par un métal dont l'affinité pour le dichlore est importante. On donne le diagramme de l'enthalpie libre standard de la réaction $1/a \text{M} + \text{Cl}_2 = 1/a \text{MCl}_{2a}$ en fonction de la température (Diagramme d'Ellingham des chlorures) des couples suivants : TiCl_4/Ti , MgCl_2/Mg et NaCl/Na .

F et E désignent respectivement les températures de fusion et d'ébullition des chlorures métalliques
f et e désignent respectivement les températures de fusion et d'ébullition des métaux

En transposant au cas des chlorures les connaissances acquises dans le cadre des diagrammes d'Ellingham des oxydes :

- montrer que le magnésium et le sodium peuvent être utilisés pour la réduction du tétrachlorure de titane ;
- écrire les réactions de formation des 3 chlorures.

En déduire les réactions de réduction de TiCl_4 soit par Mg (procédé Kroll), soit par Na (procédé Hunter). Ces deux procédés ont l'inconvénient de fonctionner en discontinu. Le procédé est le même dans les deux cas :

Le réacteur est chargé de magnésium ou de sodium liquide sous atmosphère inerte vers 650 – 700°C. On introduit alors lentement (réaction exothermique) le chlorure de titane. La température est maintenue aux alentours de 850 – 900°C dans le cas du procédé au magnésium. Le réglage de la température doit être plus fin avec le procédé Hunter ; la température doit être comprise entre 801 et 883°C.

Le processus dure en moyenne 35 heures ; le réacteur est ensuite abandonné pendant 4 jours pour qu'il se refroidisse et il faut une journée pour extraire les produits du réacteur.

On obtient alors des éponges de titane inexploitable en industrie. L'élaboration des lingots de titane s'effectue sous vide à haute température. Plusieurs procédés existent : le procédé à électrode consommable et celui à électrode non consommable. Dans tous les cas il s'agit de faire fondre les éponges de titane pour ensuite les compacter afin d'obtenir des lingots d'une masse de 2 à 5 tonnes en général. On obtient ainsi du titane d'une teneur de 99,6% en titane.

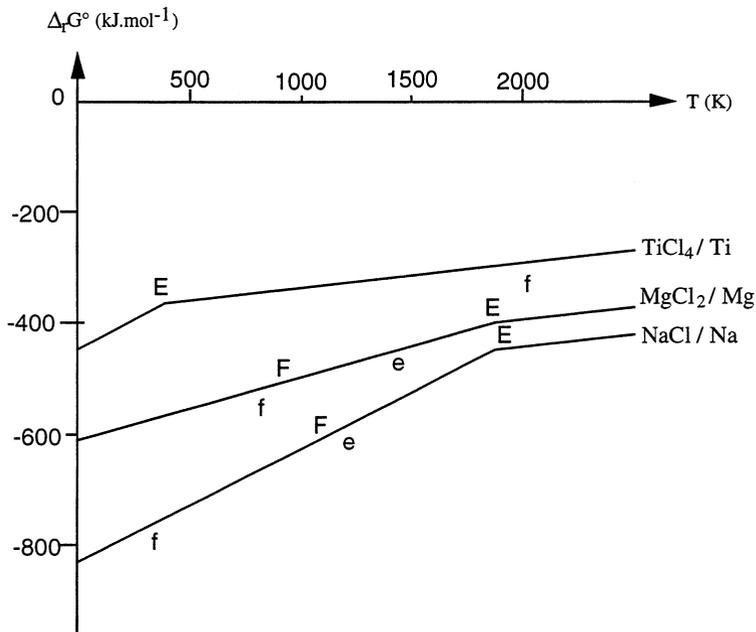
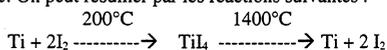


Diagramme d'Ellingham des chlorures des couples : TiCl_4/Ti , MgCl_2/Mg et NaCl/Na

D Fabrication de titane ultra pur

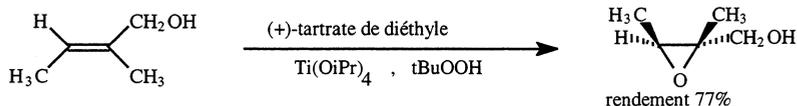
Pour certaines applications (militaires notamment) la pureté de 99,6% n'est pas suffisante. Pour obtenir du titane ultra pur, on utilise le procédé Van Arkel. Le titane provenant de la métallurgie classique est placé dans une enceinte sous vide, en présence de diiode et d'un filament de titane pur, chauffé par effet Joule, entre 1100°C et 1500°C. Le titane à purifier, chauffé vers 150 – 200°C, par le rayonnement du filament, réagit seul avec le diiode gazeux pour former du tétraiodure de titane (TiI_4) gazeux qui au contact du filament de titane se décompose avec dépôt de titane sur le filament qui grossit. Le diiode est recyclé. On peut résumer par les réactions suivantes :



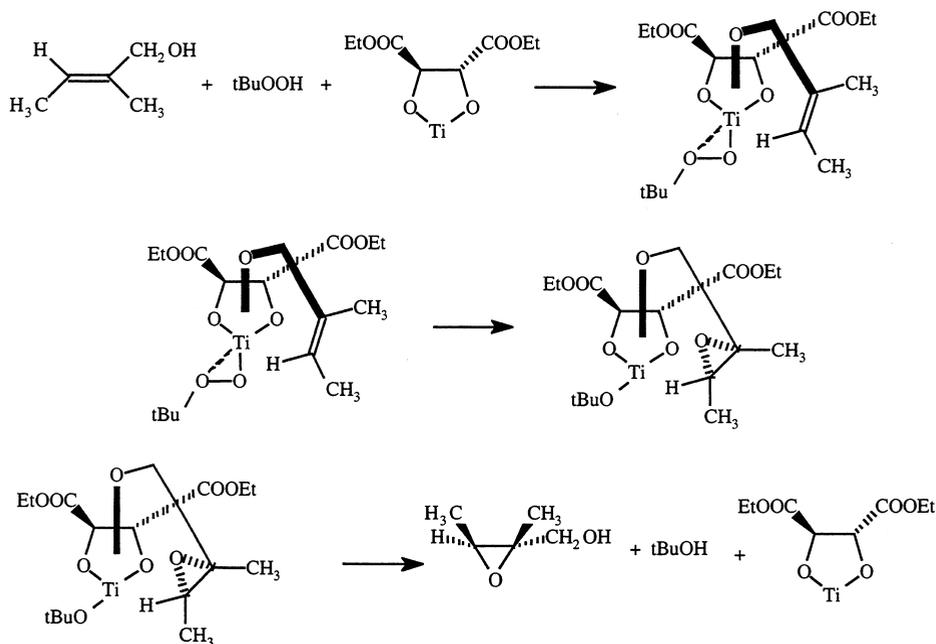
11 – Expliquer comment ce procédé permet de purifier le titane.

III Utilisation du titane en chimie organique

Le titane est utilisé pour réaliser des époxydations asymétriques dites de Sharpless. La synthèse asymétrique est de plus en plus recherchée en chimie car la séparation des deux énantiomères est très difficile. La politique actuelle est donc de ne fabriquer qu'un seul des deux énantiomères. Nous allons étudier dans cette partie la réaction suivante :

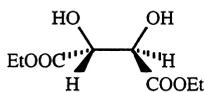


Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



12 - Pour fabriquer le catalyseur à base de titane intervient le (+)-tartrate de diéthyle. Que signifie le (+) du (+)-tartrate de diéthyle ?

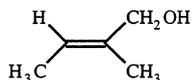
La structure de la molécule est la suivante :



Quel est le nom de cette molécule en nomenclature officielle ?

Donner la configuration absolue du ou des carbones asymétriques en la justifiant.

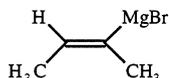
On se propose de préparer le réactif de départ :



13 – On effectue la bromation du but-2-ène. De quel stéréoisomère du but-2-ène faut-il partir pour obtenir un seul composé, méso, noté A ? Vous justifiez votre réponse en écrivant le mécanisme.

14 – Le composé A est soumis à un équivalent de soude concentrée à chaud. On obtient un composé B. De quelle réaction s'agit-il ? Ecrire le mécanisme de cette réaction et donner la structure du composé B.

15 – On fait réagir B avec du magnésium dans de l'éther anhydre. On obtient le composé C suivant :



On donne les électronégativités suivantes :

C : 2,5

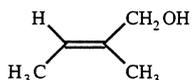
O : 3,4

Mg : 1,3

Quelle est la polarité de la liaison C-Mg ? Comment se comporte le composé C (électrophile ou nucléophile) ?

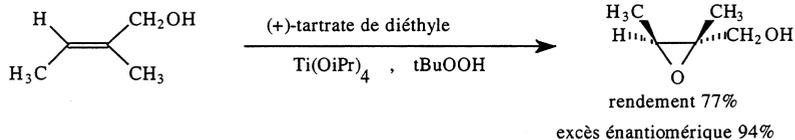
16 – On fait réagir C sur le méthanal CH_2O . Donner une représentation de Lewis du méthanal ainsi que sa géométrie. Quel est le site électrophile du méthanal ?

Après hydrolyse on obtient le composé recherché :



Quel est le type de réaction que l'on a effectué en faisant réagir C sur le méthanal ?

17 – On effectue, comme indiqué plus haut, l'époxydation asymétrique :



Donner la configuration absolue du ou des carbones asymétriques de l'époxyde final en la justifiant.

FIN DE L'ENONCE
FIN DE L'EPREUVE.