

Mines Chimie PSI 2001 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Valérie Bourrel (agrégée de chimie) ; il a été relu par Sébastien Taillemite (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris) et Guillaume Mériguet (ENS Ulm).

L'épreuve se compose de trois parties indépendantes. Ce sujet aborde quelques aspects de la chimie du titane.

- La première partie concerne l'étude structurale du titane (structure électronique, degrés d'oxydation, empilement de type hexagonal compact puis de type cubique centré).
- La deuxième partie est consacrée à l'élaboration du titane. La purification du minerai fait appel à des notions d'oxydoréduction. L'étude du passage au tétrachlorure de titane fait appel à des notions de thermochimie et utilise, en particulier, un diagramme d'Ellingham (prévision des réactions de réduction possibles de TiCl_4).
- Enfin, la troisième partie illustre, par un exemple, l'intérêt du titane pour la synthèse asymétrique. Elle ne nécessite cependant aucune connaissance particulière dans ce domaine et les questions posées se rapportent à des mécanismes tous classiques.

Indications**I. Étude structurale**

- 2 Pour évaluer la stabilité des différents degrés d'oxydation, écrire les structures électroniques des ions associés et discuter sur la stabilité de ces structures électroniques.
- 4 Pour calculer la compacité, il faut au préalable retrouver la relation qui lie le rayon r de l'atome et le paramètre de maille a .

II. Élaboration du titane

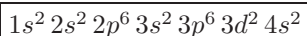
- 5 Pour savoir si le titane subit des réactions d'oxydoréduction, il faut savoir si son nombre d'oxydation varie au cours des différentes transformations.
- 7 Tracer $\Delta_r G^\circ = f(T)$. Pour cela, utiliser la relation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ en supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température.
- 8 Pour montrer qu'il est nécessaire d'opérer à plus de 1800 K, partir de $K^\circ > 10$ et utiliser la relation $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K^\circ$.
- 9 La réaction est thermodynamiquement possible si $K^\circ > 1$, donc si $\Delta_r G^\circ < 0$.
- 10 Pour montrer que le magnésium et le sodium peuvent être utilisés pour la réduction de TiCl_4 , comparer la position des droites relatives à chacun de ces éléments dans le diagramme d'Ellingham des chlorures.

III. Utilisation du titane en chimie organique

- 14 On peut s'aider de la question 15 pour prévoir la structure du composé B (et donc le type de réaction qui conduit à B).

I. Étude structurale

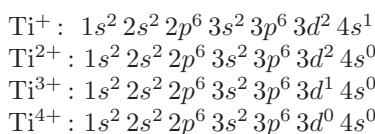
1 La configuration du titane dans son état fondamental est :



Le titane possède une couche d en cours de remplissage : il appartient à la **famille des métaux de transition**.

2 Le titane possède les degrés d'oxydation +I, +II, +III et +IV.

Pour évaluer la stabilité de ces degrés d'oxydation, écrivons les structures électroniques associées à chaque degré d'oxydation :



Or, une structure électronique est d'autant plus stable qu'elle comporte plus de sous-couches soit pleines, soit vides, soit à demi remplies. Les degrés d'oxydation les plus stables sont donc les degrés +IV et +II.

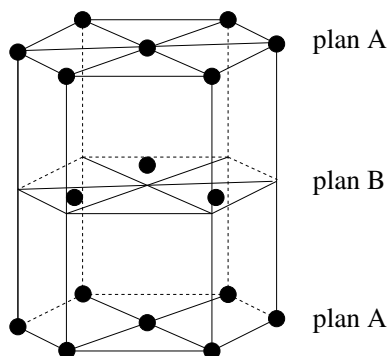
Ti⁴⁺ est isoélectronique du gaz noble argon : le degré +IV est le degré d'oxydation le plus stable du titane.

3 La structure des cristaux est déterminée expérimentalement par la technique de **diffraction des rayons X**.

- Représentation d'une maille de Ti_α

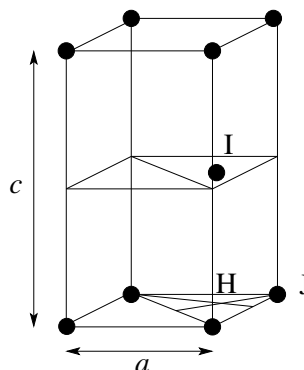
La maille hexagonale compacte qui donne son nom à la structure est représentée ci-dessous.

Pour la maille hexagonale compacte, il y a un atome à chaque sommet de l'hexagone pour les plans A et un atome au centre d'un petit triangle sur deux pour le plan B.



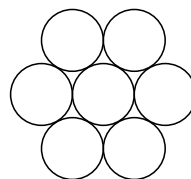
On peut également représenter la maille élémentaire correspondant à la structure hexagonale. La maille élémentaire correspond à la portion d'espace de volume minimal qui permet d'engendrer tout le réseau par translation des vecteurs de base. Dans le cas présent, la maille élémentaire ne fait pas clairement apparaître la structure hexagonale, mais elle constitue néanmoins la maille la plus simple permettant de décrire la structure.

Maille hexagonale élémentaire : son volume est égal au tiers de celui de la maille définie précédemment.



La maille hexagonale compacte résulte d'empilements de type ABAB de plans compacts. Dans un plan compact, chaque atome est entouré de six autres atomes, comme indiqué sur le schéma ci-dessous.

Un assemblage compact
de sphères dures et
identiques dans un plan.



Dans une structure compacte, plusieurs atomes sont donc tangents. Cependant, pour la clarté des schémas, il est d'usage de les représenter simplement par de gros points. Cela ne doit pas faire oublier que certains atomes se touchent.

- Calcul du paramètre de maille c

Dans une structure de type hexagonal compact, on sait que les paramètres de maille a et c sont liés par la relation $c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$.

A.N.
$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \times 300 \simeq 2 \times 0,82 \times 300$$

soit

$$c \simeq 492 \text{ pm}$$

Pour retrouver la relation entre c et a , on traduit le fait que, pour une structure compacte, une bille I du plan B est tangente à une bille J du plan A (voir plus haut le schéma de la maille élémentaire). Soit H, le projeté de la bille I sur le plan A. Le triangle IHJ étant rectangle en H, on peut écrire :

$$IH^2 + HJ^2 = IJ^2$$