

## X Chimie PC 2011 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Claire Besson (Docteur en chimie) et Anna Venancio-Marques (ENS Lyon).

---

Ce sujet commun X-ENS est composé de deux problèmes indépendants, l'un de chimie minérale, l'autre de chimie organique.

Le premier problème est consacré à l'étude du dioxyde de titane, sa formation et son intérêt en photocatalyse.

- La première partie étudie la formation du dioxyde de titane par oxydation de  $\text{TiCl}_4$  en phase gazeuse. Ce dernier est généralement obtenu dans un mélange avec  $\text{SiCl}_4$ . Il est donc nécessaire de le purifier par distillation fractionnée. L'étude de la distillation permet de s'intéresser au diagramme binaire liquide-vapeur ainsi qu'à une modélisation d'un appareil à deux plateaux.
- La deuxième partie traite des phénomènes d'adsorption d'un point de vue thermodynamique, ce qui permet d'évaluer la surface spécifique du matériau. L'influence de la température et de la pression permettent d'avoir accès aux grandeurs de réaction.
- La photocatalyse est abordée dans la troisième partie par la construction d'un diagramme de bande. Ce dernier est construit par extension du diagramme d'orbitales moléculaires de  $\text{H}_2$ . On évalue la longueur d'onde nécessaire pour permettre la transition d'un électron dans la bande de conduction.
- Enfin, la dernière partie s'intéresse à la cinétique de dégradation d'un colorant catalysée par le dioxyde de titane. Le suivi de l'avancement est effectué par spectrophotométrie.

Le problème de chimie organique repose sur l'utilisation de l'acide de Mosher.

- La première partie élabore une synthèse de l'acide de Mosher énantiomériquement pur et un exemple d'utilisation. On réalise tout d'abord la synthèse du racémique qui est ensuite dédoublé par l'intermédiaire de la (R)-1-phényléthylamine. Par la suite, à l'aide de la spectroscopie RMN, cet acide permet de déterminer la configuration absolue de carbones asymétriques.
- La seconde partie, composée de quatre sous-parties, est une synthèse totale de l'amphidinolide T1. Les trois premières sous-parties proposent une synthèse de quatre synthons, qui sont assemblés dans la dernière. Une attention toute particulière est portée aux aspects stéréochimiques des réactions, comme la stéréosélectivité de la formation d'un énolate, qui permet de rendre compte de la sélectivité de cette synthèse asymétrique. Cette synthèse est également marquée par une utilisation fréquente de plusieurs groupements protecteurs pour faciliter la régiosélectivité des différentes étapes.

Il s'agit d'un sujet difficile mais bien construit. Aucune question ne requiert des connaissances au-delà du programme et des indications précises sont fournies pour les passages les plus délicats. Par ailleurs, les parties sont suffisamment indépendantes pour que l'on ne reste pas bloqué.

## INDICATIONS

### Premier problème

- 1.4 On peut utiliser la loi de Van't Hoff ou écrire l'enthalpie libre standard de réaction en fonction des enthalpie et entropie standard de réaction. On rappelle qu'à la température d'ébullition, l'enthalpie libre standard de réaction est nulle.
- 1.5 Remplacer la constante d'équilibre par l'expression de la loi d'action des masses dans le résultat de la question précédente, sans oublier la pression.
- 1.6 En plus des relations de la question précédente, il faut ajouter que la somme des fractions molaires des différents constituants est égal à 1 dans une phase.
- 1.8 La composition du liquide qui se condense est la même que celle de la vapeur qui monte du dernier plateau.
- 1.9 Toute la vapeur qui monte dans la colonne ne se recondense pas, une partie est extraite dans le condenseur.
- 1.10 Penser à utiliser l'expression de la question 1.9 pour éliminer  $dn_v$ .
- 2.2 La quantité de matière adsorbée est  $N_{\text{ads}} = N_{\text{tot}}\Theta$ .
- 2.3 Ne pas oublier de tenir compte de la masse de matériau introduite.
- 2.5 Utiliser la loi de Van't Hoff.
- 2.7 Déterminer l'expression de l'ordonnée à l'origine de la droite de la question 2.6.
- 3.3 Calculer l'écart entre deux niveaux consécutifs, et sa valeur quand  $n$  tend vers l'infini.
- 4.3 La lumière UV permet de réaliser la réaction.

### Deuxième problème

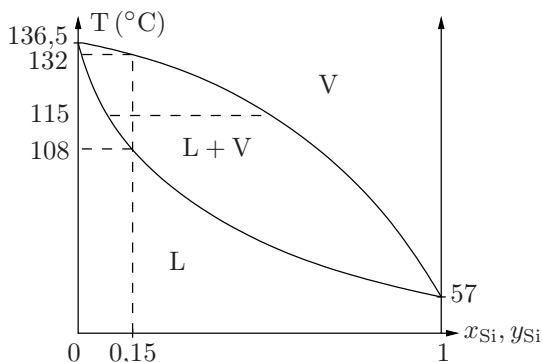
- 1.1.5 Dans un solvant peu dispersant, la réaction acide-base donne une paire d'ions.
- 1.1.6 On réalise un dédoublement du racémique.
- 1.2.5.b La représentation doit montrer dans quelle partie de l'espace se trouve le groupement phényle.
- 1.2.9 Il est important que le composé reste énantiomériquement pur.
- 2.1.1 La formation du tosylate est une réaction d'addition-élimination.
- 2.1.5 Il peut se former un hémiacétal par réaction intramoléculaire.
- 2.2.1.b On peut obtenir les énolates Z et E.
- 2.2.4 Penser à une synthèse de Williamson.
- 2.3.2 Les données spectroscopiques montrent la présence d'un acide carboxylique.

## LE DIOXYDE DE TITANE ET LA PHOTOCATALYSE

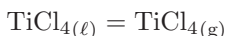
### 1. OBTENTION DE $\text{TiO}_2$ PUR

**1.1** Les données du tableau 1 permettent de donner l'allure du diagramme binaire  $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ . Il possède un unique fuseau, il y a miscibilité totale en phase liquide et vapeur, comme indiqué dans l'énoncé.

**1.2** Le composé le plus volatil est le liquide pur qui possède la température d'ébullition la plus basse. En observant le diagramme pour  $x_{\text{Si}} = 0$  et  $x_{\text{Si}} = 1$ , on voit que le composé le plus volatil est  $\text{SiCl}_4$  avec une température d'ébullition de  $57^\circ\text{C}$ .



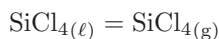
**1.3** Les deux équilibres à considérer sont



de constante

$$K_{\text{Ti}}^{\circ} = \frac{a(\text{TiCl}_{4(\text{g})})}{a(\text{TiCl}_{4(\ell)})} = \frac{P_{\text{TiCl}_4}}{P^{\circ}} \frac{1}{x_{\text{Ti}}} = \frac{y_{\text{Ti}}}{x_{\text{Ti}}} \frac{P}{P^{\circ}}$$

et



de constante

$$K_{\text{Si}}^{\circ} = \frac{a(\text{SiCl}_{4(\text{g})})}{a(\text{SiCl}_{4(\ell)})} = \frac{y_{\text{Si}}}{x_{\text{Si}}} \frac{P}{P^{\circ}}$$

**1.4** Pour un équilibre de changement d'état, avec  $T_{\text{éb}}$  la température d'ébullition

$$\Delta_{\text{vap}}G^{\circ} = \Delta_{\text{vap}}H^{\circ} - T \Delta_{\text{vap}}S^{\circ}$$

À la température d'ébullition, l'enthalpie libre standard de réaction est nulle, soit

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = T_{\text{éb}} \Delta_{\text{vap}}S^{\circ}$$

d'où

$$\Delta_{\text{vap}}G^{\circ} = \Delta_{\text{vap}}H^{\circ} - T \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{T_{\text{éb}}}$$

Or, par définition

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$$

Ainsi,

$$\ln K^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb}}} - \frac{1}{T} \right)$$

En notant  $T_{\text{éb},\text{TiCl}_4}$  et  $T_{\text{éb},\text{SiCl}_4}$  les températures d'ébullition de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{SiCl}_4$ ,

$$\begin{cases} \ln K_{\text{Ti}}^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{TiCl}_4}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb},\text{TiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) \\ \ln K_{\text{Si}}^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{SiCl}_4}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb},\text{SiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) \end{cases}$$

**1.5** En injectant les résultats de la question 1.3 dans ceux de la question 1.4, on a

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{y_{\text{Ti}}}{x_{\text{Ti}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{TiCl}_4}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb, TiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) - \ln \frac{P}{P^\circ} \\ \ln \frac{y_{\text{Si}}}{x_{\text{Si}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{SiCl}_4}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb, SiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) - \ln \frac{P}{P^\circ} \end{array} \right.$$

**1.6** La phase liquide et la phase gazeuse ne sont constituées que de  $\text{TiCl}_4$  et de  $\text{SiCl}_4$ , on a les relations suivantes :

$$x_{\text{Ti}} + x_{\text{Si}} = 1 \quad (1)$$

et 
$$y_{\text{Ti}} + y_{\text{Si}} = 1 \quad (2)$$

Pour simplifier les notations, les résultats de la question 1.5 s'écrivent

$$\ln \frac{y_{\text{Ti}}}{x_{\text{Ti}}} = b_{\text{Ti}} \quad (3)$$

et 
$$\ln \frac{y_{\text{Si}}}{x_{\text{Si}}} = b_{\text{Si}} \quad (4)$$

D'après (1),

$$\begin{aligned} x_{\text{Ti}} &= 1 - x_{\text{Si}} \\ &= 1 - \frac{y_{\text{Si}}}{e^{b_{\text{Si}}}} \quad \text{avec (4)} \end{aligned}$$

$$= 1 - \frac{1 - y_{\text{Ti}}}{e^{b_{\text{Si}}}} \quad \text{d'après (2)}$$

$$x_{\text{Ti}} = 1 - \frac{1 - x_{\text{Ti}} e^{b_{\text{Ti}}}}{e^{b_{\text{Si}}}} \quad \text{avec (3)}$$

Finalement,

$$x_{\text{Ti}} = \frac{e^{b_{\text{Si}}} - 1}{e^{b_{\text{Si}}} - e^{b_{\text{Ti}}}}$$

$$x_{\text{Ti}} = \frac{\exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{SiCl}_4}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb, SiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) \right] - \frac{P}{P^\circ}}{\exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{SiCl}_4}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb, SiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) \right] - \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{TiCl}_4}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb, TiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) \right]}$$

et

$$y_{\text{Ti}} = e^{b_{\text{Ti}}} x_{\text{Ti}} = \frac{P^\circ}{P} \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{TiCl}_4}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{éb, TiCl}_4}} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot x_{\text{Ti}}$$

Le but de cette question est de déterminer les équations des courbes d'ébullition et de rosée. Le résultat n'étant pas utilisé dans la suite du sujet, il ne faut pas passer trop de temps sur cette question calculatoire.

**1.7.1** Le mélange est formé de 15 moles de  $\text{SiCl}_4$  pour un total de 100 moles de mélange : la fraction molaire en  $\text{SiCl}_4$  du mélange est de  $z_{\text{Si}} = 0,15$ . À  $20^\circ\text{C}$ , on est au-dessous de la température d'ébullition du composé le plus volatil, on a donc **un mélange liquide**.

On introduit une troisième fraction molaire,  $z_{\text{Si}}$ , représentant la fraction molaire de la totalité du mélange sans tenir compte des phases dans lesquels sont les constituants.