

11.B. Proposition de solution de la composition de chimie 2017

Le corrigé des questions pédagogiques fournit des propositions qui en aucun cas ne constituent des modèles.
Ces questions sont conçues pour laisser le plus souvent une large part d'autonomie au candidat dans ses réponses, dès lors qu'il prend soin de justifier et d'argumenter ses choix.

I. Pigments et colorants au lycée

Q1 -

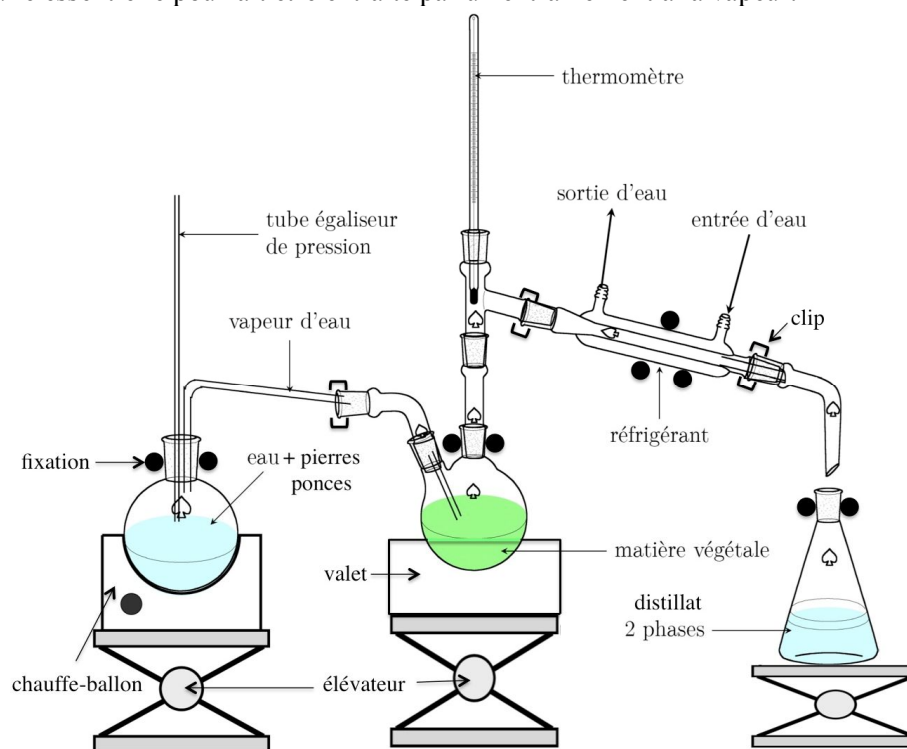
| Question | Éléments de réponse | Compétences mobilisées | | | | | Niveau de complexité | Niveau de difficulté |
|-----------|---|------------------------|-----------------------------|----------|----------|---------|----------------------|----------------------|
| | | s'approprier | restituer ses connaissances | analyser | réaliser | valider | | |
| 1 | Les particules jaunes en suspension montrent que l'ocre est un solide insoluble dans l'eau, c'est donc un pigment. | | X | | | | S | 1 |
| 2a | Le document 1 explique l'évolution des couleurs lorsqu'on déshydrate progressivement l'ocre jaune en passant de la goethite à l'hématite. Les gouttelettes sont produites par la déshydratation, elles sont donc constituées d'eau. | X | | | | | S | 1 |
| 2b | Le document 1 indique la nécessité de chauffer à 950°C pour obtenir l'hématite rouge. Paul aurait pu obtenir l'ocre rouge en chauffant à une température plus élevée. | X | | | | | S | 1 |
| 3 | On sait qu'un composé coloré absorbe la couleur complémentaire de celle que nous percevons. L'ocre jaune absorbe donc principalement dans le bleu. | | X | | | | S | 2 |
| 4 | En solution neutre, la curcumine est insoluble (doc. 2), l'introduction de la | X | | X | | | C | 3 |

| | | | | | | | | |
|---|---|--|--|---|--|--|---|---|
| | question 4 laisse penser que la curcumine est plus soluble dans l'eau en milieu basique. Les teinturiers obtiennent ainsi une solution qui colore le coton en rouge. Le bain de jus de citron permet d'abaisser le pH et d'obtenir toute une gamme de couleur depuis le rouge initial jusqu'au jaune (doc 2). | | | | | | | |
| 5 | Température (doc 1) Degré d'hydratation (document 1 et question 2) L'exposition à la lumière (doc 1) Le pH (doc 2) | | | X | | | S | 3 |

II. Synthèse d'un colorant organique

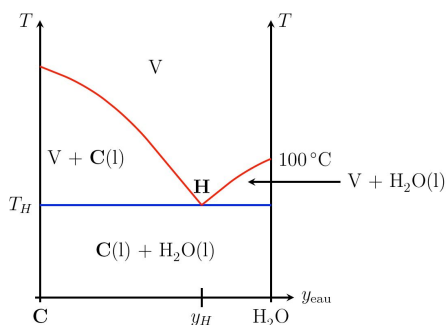
Q2- caroténoïdes, indigoïdes, colorants (di)azoïques, anthocyanes, anthraquinoniques, phthalocyanines, chlorophylles, porphyrines, flavonoïdes, bétalaïne, xanthophylles ...

Q3- Cette huile essentielle pourrait être extraite par un entraînement à la vapeur.



Le montage d'hydrodistillation correct est également accepté. Les fixations et supports doivent être indiqués : des pinces de fixation se situent au niveau du ballon bouilleur, du ballon contenant la matière végétale et de l'erlenmeyer, des clips maintiennent les éléments de verrerie non verticaux et une pince trois doigts maintient le réfrigérant droit. Sous le ballon contenant la matière végétale, on peut placer un élévateur surmonté d'un valet.

Q4- Ce procédé repose sur la formation d'un hétéroazéotrope, le composé à extraire étant très peu soluble dans l'eau. Le point d'ébullition T_H de cet hétéroazéotrope est inférieur à celui du thymol pur, ce qui évite la dégradation que pourrait provoquer un chauffage trop fort. On peut modéliser le système par un mélange binaire liquide-vapeur eau-thymol (noté C).



La vapeur d'eau (à 100°C) arrive dans le ballon contenant C, elle chauffe le milieu jusqu'à ébullition. La vapeur se forme à une température T_H inférieure à 100°C et sa fraction molaire en eau vaut y_H . (point H sur le diagramme). La vapeur monte, puis passe dans le réfrigérant où elle est condensée en liquide ; il y a démixtion de celui-ci en deux phases liquides pures (eau et C). Le milieu s'appauvrit en C, mais la vapeur formée a toujours la même composition. Quand le milieu ne contient plus de C, c'est la vapeur d'eau qui est condensée ; la température s'affiche à 100°C, on peut arrêter l'entraînement.

Q5- La grandeur représentée en abscisse est le déplacement chimique ; c'est une grandeur sans unité qui s'exprime en ppm. Le déplacement chimique mesure l'écart entre la fréquence de résonance du noyau i considéré, ν_i , par rapport à la fréquence de résonance ν_{ref} d'une substance de référence (le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ou TMS pour la RMN ^1H et ^{13}C conventionnellement), rapporté à la fréquence du spectromètre utilisé exprimée en MHz, ie la fréquence de Larmor du ^1H : $\nu_0 = \frac{\gamma_H}{2\pi} \cdot B_0$, où γ_H est le rapport gyromagnétique (magnétogyrique) du ^1H . À partir des fréquences de résonance affichées sur le spectre RMN, le déplacement chimique peut-être défini comme le rapport suivant :

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ ppm.}$$

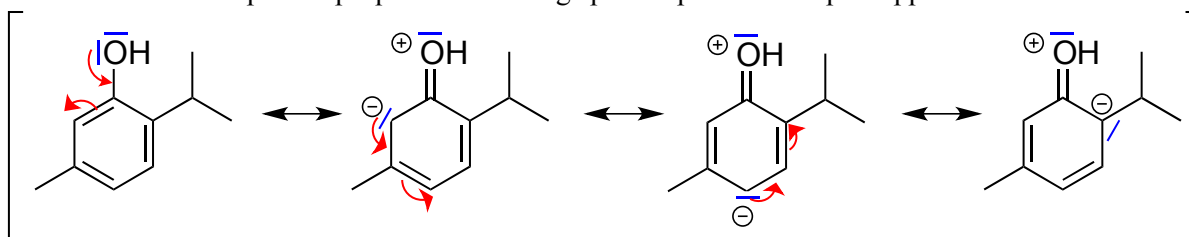
Q6- Le signal e comporte un nombre impair de pics, il est centré sur la fréquence 1907 Hz mesurée sur le spectre par rapport à la fréquence du TMS. $\delta = (1907)/(600 \cdot 10^6) = 3,18 \text{ ppm}$.

Q7- Ce signal comporte 7 pics, c'est un septuplet (ou heptuplet).

Pour un septuplet, le triangle de Pascal prédit les intensités relatives 1-6-16-20-15-6-1.

Ce septuplet pourrait correspondre à un proton ayant 6 voisins équivalents. Un seul noyau d'hydrogène présente cette caractéristique : il s'agit du H porté par l'atome de carbone tertiaire du groupe isopropyle.

Q8- Le cycle aromatique est substitué par un groupe -OH (effet inductif attracteur et mésomère donneur) et deux groupes alkyles assimilés à des groupes donneurs. L'effet mésomère l'emporte, il faut écrire des formes limites de résonance pour expliquer le déblindage plus important de a par rapport à b et c.

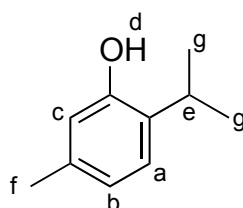


Les atomes de carbone en position ortho et para du OH portent une charge partielle négative, les atomes d'hydrogène liés à ces atomes de carbone sont blindés, donc correspondent à b et c. Le proton en méta est comparativement déblindé et correspond à a. Son déplacement chimique est de 7,1 ppm.

Parmi les protons aromatiques, b (en para du OH) est couplé à a (en méta) (et très faiblement à c), c'est donc un doublet (élargi). On peut donc l'attribuer au signal à 6,75 ppm. c n'a pas de voisin proche, c'est le singulet à 6,6 ppm.

Q9-

| δ (ppm) | Multiplicité | Nombre de ^1H | Attribution |
|----------------|------------------|------------------------|-------------|
| 7,1 | doublet | 1 H | a |
| 6,75 | doublet (élargi) | 1 H | b |
| 6,6 | singulet (large) | 1 H | c |
| 4,65 | singulet | 1 H | d |
| 3,2 | septuplet | 1 H | e |
| 2,3 | singulet | 3 H | f |
| 1,25 | doublet | 6 H | g |

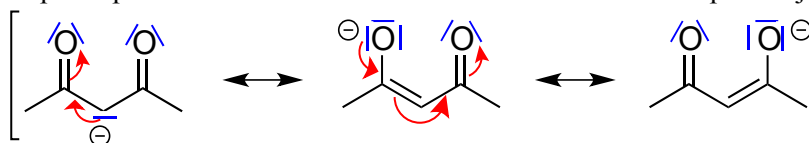


e, septuplet à 3,2 ppm, correspond à 1 proton.

Parmi les autres signaux, l'analyse de l'intégrale suffit à l'attribution, les 6 H à 1,25 ppm sont ceux des deux groupes méthyle **g**, les 3 H à 2,3 ppm ceux du groupe méthyle **f** et le 1 H à 4,65 ppm celui du groupe OH, **d**. Ce proton est déblindé par l'effet inductif attracteur de l'oxygène. Les protons de **f** sont déblindés par l'effet du cycle aromatique ; ces protons ne sont couplés à aucun autre, ce qui est en accord avec la forme singulet du signal. Enfin, les six protons **g** sont couplés au proton **e**, c'est un doublet.

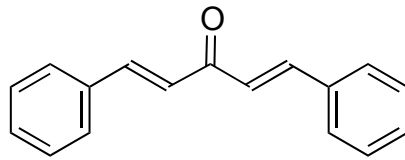
Q10- Les fonctions présentes dans la vanilline sont :
aldéhyde (CHO)
éther oxyde (OCH₃)
phénol (cycle aromatique + OH)

Q11- L'anion formé par déprotonation sur l'atome de carbone 3 est stabilisé par conjugaison :



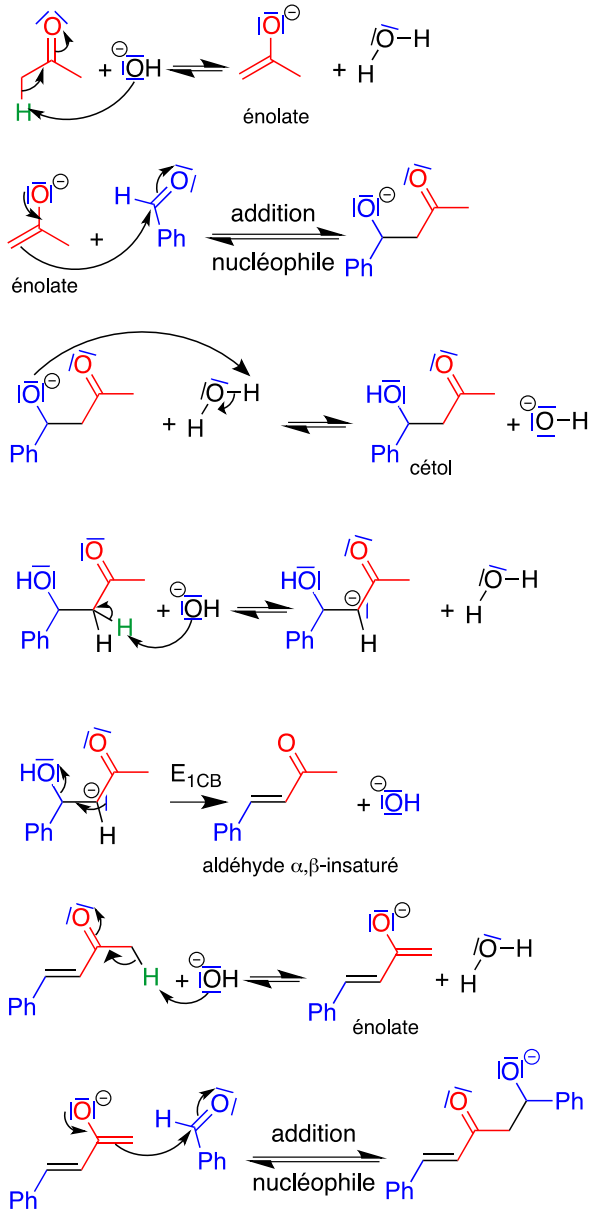
Cet énolate se présente sous trois formes mésomères, contre deux seulement pour l'énolate issu de la déprotonation de la propanone, il est donc plus stable et formé plus facilement : son pKa est plus faible (9) que celui de la propanone (19,2, cf. données annexe A1).

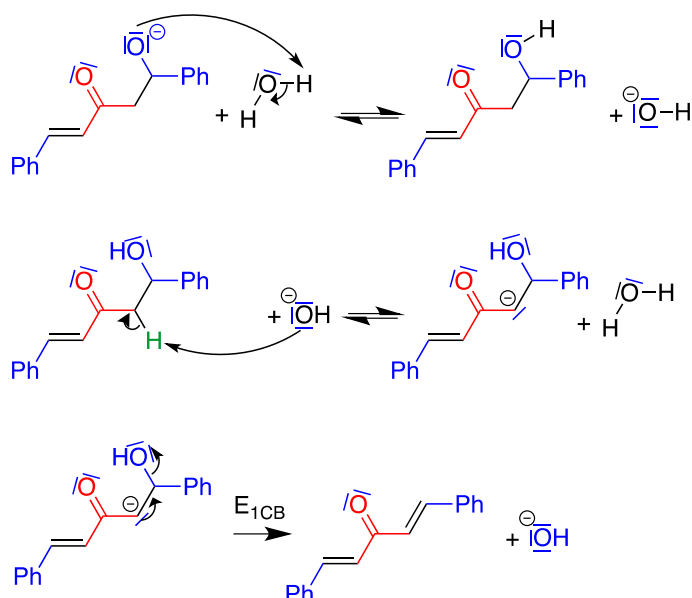
Q12- Le benzaldéhyde est non énoisable. En milieu basique, on va donc former uniquement l'énolate issu de la déprotonation de la propanone. Celui-ci s'additionne préférentiellement au benzaldéhyde, car l'atome de carbone des aldéhydes est plus électrophile que celui des cétones et moins encombré. Comme il y a deux équivalents de benzaldéhyde, et que la propanone possède deux groupes méthyle en alpha de la fonction carbonyle, le produit majoritaire est le suivant :



Q13- Il s'agit d'une condensation aldolique (cétolisation suivie d'une déshydratation appelée crotonisation dans ce cas).

Q14-

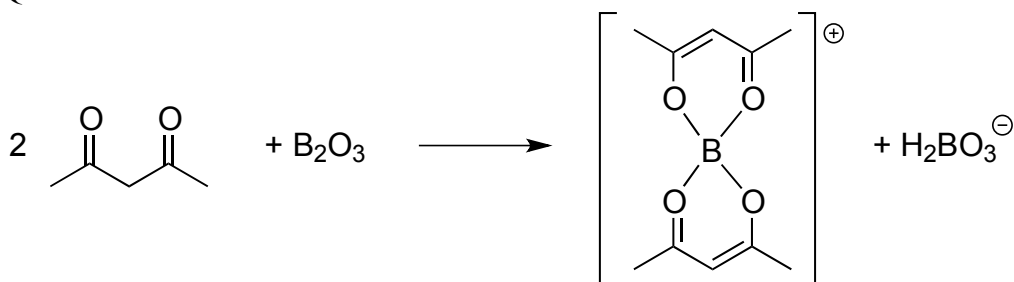




Q15- Dans le cas de la propanone, on a six atomes d'hydrogène en alpha de la fonction carbonyle, tous équivalents par symétrie.

Dans le cas de la penta-2,4-dione, les atomes d'hydrogène des CH₃ terminaux seraient arrachés après ceux du groupe CH₂ central dont le pKa est plus faible. L'addition nucléophile aurait donc plutôt lieu au centre de la molécule, ce qui ne conduirait pas majoritairement à la curcumine.

Q16-

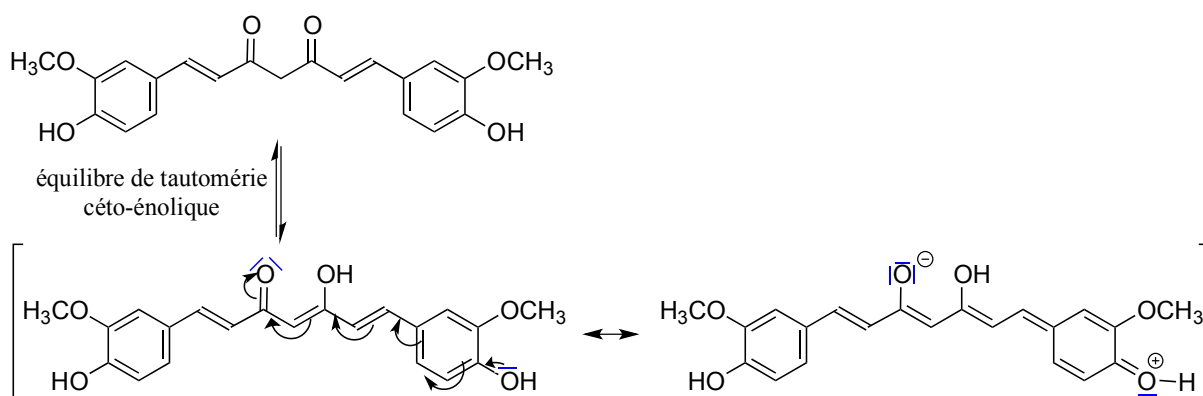


Q17- L'énolate de la penta-2,4-dione voit sa densité électronique diminuée, une fois qu'il est complexé au bore. L'atome de carbone central est ainsi moins nucléophile et les réactions de condensation aldolique avec la fonction aldéhyde de la vanilline n'auront plus lieu à cet endroit. Le groupe méthylène est ainsi protégé, puisqu'il a été rendu moins réactif par une réaction réversible (il peut être régénéré par hydrolyse).

Q18- La butylamine est une base faible qui sert à déprotonner les groupes méthyle du complexe de bore formé précédemment. Ce complexe abaisse également le pKa de ces couples. Il suffit de toute façon de former un peu d'énolate en position terminale, l'équilibre est déplacé par les déshydratations finales.

Q19- La curcumine étant instable en milieu basique, il paraît préférable de réaliser l'hydrolyse en milieu acide.

Q20- La forme majoritaire est la forme énolique. En effet, celle-ci présente une alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone, qui la stabilise (formes mésomères plus nombreuses).



Q21- On peut citer par exemple :

- l'hydroboration des alcènes terminaux, suivie d'hydrolyse oxydante par H_2O_2 en milieu basique, qui permet d'obtenir des alcools primaires, contrairement à l'hydratation. On accède ainsi à une régiosélectivité anti-Markovnikov.
- la réduction sélective des carbonyles par le tétrahydruroborate, réducteur doux. Les aldéhydes et cétones sont réduits en alcools, alors que la fonction ester par exemple n'est pas réduite.

QP22- Les documents utilisés :

- Premier document : le document 2 du sujet L/ES

Le curcuma

Le "curcuma" est une plante herbacée vivace, à rhizome*, originaire du sud de l'Asie. Il est principalement cultivé en Inde et est connu en Occident depuis l'Antiquité.

Le rhizome est bouilli, débarrassé de sa peau, séché au soleil, puis réduit en une poudre jaune-orangée dénommée curcumine.

Elle entre dans la composition d'autres épices, notamment le curry.

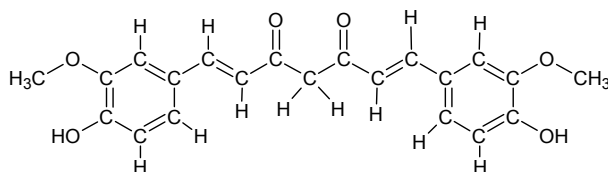
Elle est aussi utilisée comme teinture jaune-orangé.

Au laboratoire, Paul a pris de la poudre de curry et a extrait la curcumine qui lui donne sa couleur jaune. Comme la curcumine est insoluble dans l'eau, il l'a extraite en agitant de la poudre de curry dans l'éthanol puis il a filtré ; la solution qu'il a obtenue est translucide, de couleur orange (tube témoin).

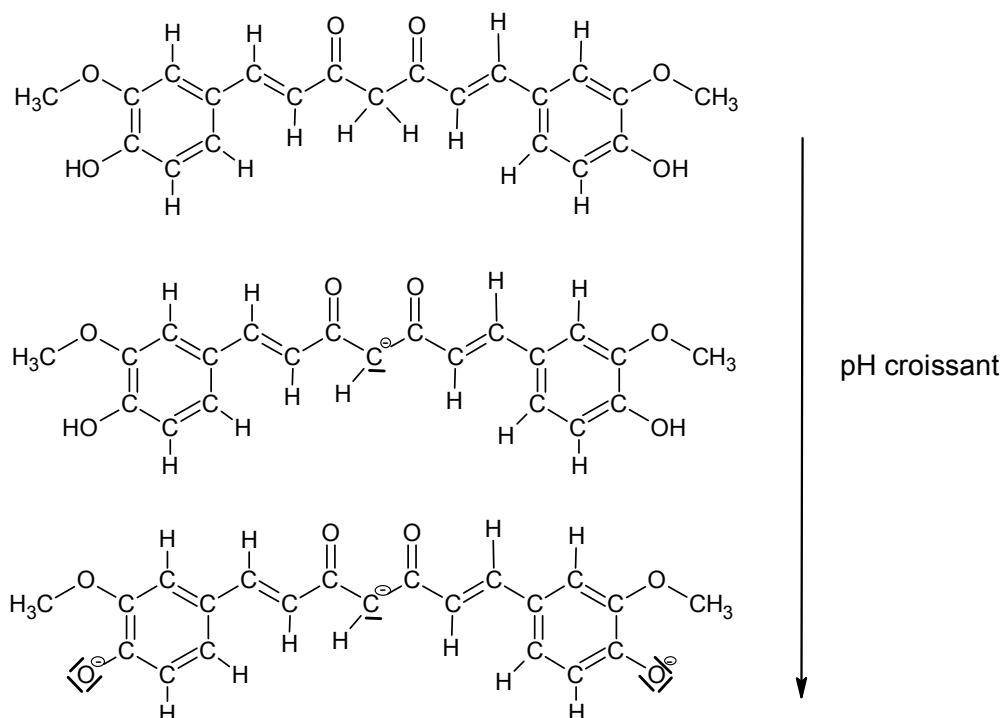
Paul a réalisé, sur la solution obtenue, les expériences dont les résultats sont donnés ci-après :

| | |
|--|---|
| | <p>Tube 1 : ajout de soude, milieu basique $pH > 8$, couleur rouge</p> <p>Tube 2 : tube témoin, $pH = 7$, couleur orange</p> <p>Tube 3 : ajout d'acide chlorhydrique, milieu acide $pH < 6$, couleur jaune</p> |
|--|---|

- Deuxième document : la **formule semi-développée de la curcumine** (pas la formule topologique qui n'est vue qu'en terminale S) :



- **Troisième document** : évolution de la formule semi-développée de la curcumine en fonction du pH



L'activité proposée :

| Question | Notion du programme | Compétence(s) mobilisée(s) | Complexité et niveau de difficulté |
|---|--|--|------------------------------------|
| 1°) Justifier le classement de la molécule de curcumine dans la famille des molécules organiques. | Savoir que les molécules de la chimie organique sont constituées principalement des éléments C et H. | S'approprier / Restituer ses connaissances | Tâche simple Niveau 1 |
| 2°) La molécule de curcumine possède deux liaisons carbone-carbone en plus de celles des deux cycles de la structure. Repérer ces deux doubles liaisons et indiquer si elles présentent une isomérisation Z ou E. | Prévoir si une molécule présente une isomérisation Z/E. | S'approprier / Restituer ses connaissances | Tâche simple Niveau 2 |
| 3°) La curcumine est une poudre jaune orangé, établir un lien entre la formule semi-développée de la curcumine et la couleur de cette poudre. | Établir un lien entre la structure moléculaire et le caractère coloré ou non coloré d'une molécule. | Analyser / Restituer ses connaissances | Tâche simple Niveau 3 |
| 4°) A l'aide des documents, émettre une hypothèse pour expliquer les changements de couleur observés lors | Établir un lien entre la structure moléculaire et le caractère coloré ou non coloré d'une molécule. | S'approprier / Analyser | Tâche complexe Niveau 4 |

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|
| de l'expérience conduite par Paul. | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|

III. Études cinétiques de réactions impliquant des colorants

QP23 a- Matériel et produits nécessaires pour permettre au professeur de tester la manipulation

| Étape | Produits | Matériel |
|---|--|---|
| Préparation de la solution mère de colorant | Erythrosine B, sel disodique (solide rouge), environ 0,3 g, $M=879,9 \text{ g.mol}^{-1}$ | Balance au centième de gramme, coupelle de pesée, spatule, fiole jaugée de 100 mL, entonnoir, pissette d'eau distillée, pipette Pasteur pour ajuster au trait de jauge. On obtient une solution de concentration environ $0,3/(880 \times 0,1) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| Dilution de la solution mère de colorant (on souhaite obtenir une solution à $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, il faut donc diluer deux cents fois la solution mère) | | Pipette jaugée de 5 mL et fiole jaugée de 1000 mL pour faire l'opération en une fois |
| Solution d'hypochlorite de sodium (dégénérescence de l'ordre, la solution n'a pas besoin d'être précise puisque environ 50000 fois plus concentrée que celle de colorant) | | Solution d'hypochlorite de sodium à 6% |
| Suivi spectrophotométrique | | Spectrophotomètre Chronomètre si le spectrophotomètre n'est pas équipé pour un suivi $A=f(t)$ Cuve en verre ou en plastique (pas besoin de quartz puisqu'on travaille dans le visible) Jeu de tubes à essai pour préparer les mélanges dont le volume total est égal à 6 mL. Jeu de pipettes graduées de 5 mL pour prélever les deux solutions et l'eau. Pipettes Pasteur ou compte-gouttes pour transvaser rapidement une partie des solutions des tubes à essai dans les cuves de spectrophotométrie. |
| Exploitation | | Ordinateur équipé d'un tableur |

QP23 b- Équipements de Protection Individuelle et consignes de sécurité

Port de la blouse : protège d'éventuelles projections et des taches de colorant

Port des lunettes de protection : manipulation d'eau de Javel corrosive

Port des gants : manipulation d'eau de Javel commerciale corrosive et solution d'érythrosine très colorée

L'eau de Javel commerciale est dangereuse pour l'environnement. On veillera à la récupérer dans des bidons prévus à cet effet.

Q24- Le méthanol et l'éthanol sont des solvants polaires et protiques car ils possèdent un moment dipolaire non nul et sont capables d'établir des liaisons hydrogène. Le 1,4-dioxane est un éther-oxyde, c'est un solvant très peu polaire (dans la conformation chaise majoritaire, le moment dipolaire est nul, ce dernier est non nul dans la conformation bateau, minoritaire) et aprotique.

Q25- En présence d'acide éthanoïque, on ne déprotonne pas la fonction phénol de la curcumine et/ou la cinétique est lente, la voie majoritaire est alors le transfert d'atome d'hydrogène HAT.

Q26- L'expression « pseudo-premier ordre » est utilisée lorsque la vitesse peut s'écrire comme le produit d'une constante k_{app} (apparemment constante dans les conditions utilisées) par une concentration, ce qui serait le cas d'une réaction du premier ordre. Dans ce cas, $-\ln(A/A_0) = f(t)$ est une droite, ce qui est bien le cas de la figure 6b. Cela peut se produire par exemple lorsqu'un des réactifs est en fort excès par rapport à l'autre, de telle sorte que sa concentration est quasiment constante au cours du laps de temps étudié, cette situation est appelée dégénérescence d'ordre.

Dans l'expérience de la figure 6, la curcumine a bien une concentration très élevée ($3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) par rapport à celle du radical $dpph^\bullet$ ($3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), plus de cent fois plus élevée. Les conditions de pseudo-premier ordre sont bien remplies.

Q27- $A = \varepsilon_{517} \cdot l \cdot [dpph^\bullet]$

$v = -d[dpph^\bullet] / dt = k_{app}[dpph^\bullet]$.

En multipliant chaque membre par la constante ($-\varepsilon_{517} \cdot l$), on a :

$dA / dt = -k_{app} \cdot A$

$dA/A = -k_{app} \cdot dt$

En intégrant de $t = 0$ à t :

$\ln A - \ln A_0 = -k_{app} t$

soit $-\ln(A/A_0) = k_{app} t$

On peut déterminer k_{app} en déterminant la pente de la courbe en pointillés de la figure 6b.

$k_{app} = \Delta y / \Delta x = 0,38/20 (\pm 0,02/20)$

$k_{app} = 0,019 (\pm 0,001) \text{ s}^{-1}$

Q28- Il faut refaire l'étude avec la même concentration en $dpph^\bullet$ et au moins deux autres concentrations en curcumine, tout en restant dans les conditions de pseudo-premier ordre (0,5 et 0,7 mM par exemple). Comme $k_{app} = k[\text{curcumine}]^n$, l'étude de k_{app} à plusieurs concentrations en curcumine différentes permet d'obtenir k et n , en traçant $\ln k_{app} = f([\text{curcumine}])$.

Q29- En l'absence d'acide éthanoïque, avec les solvants protiques polaires (MeOH, EtOH), la réaction a lieu en deux temps : d'abord la déprotonation suivie d'un transfert d'électron (mécanisme SPLET). L'ajout d'acide éthanoïque empêche en partie la réaction d'avoir lieu selon le mécanisme SPLET, c'est la voie HAT qui est alors favorisée. L'évolution est ralentie. la voie HAT devient exclusive lorsque la constante de vitesse atteint sa limite inférieure. Avec le dioxane, faiblement polaire ($\varepsilon_r = 2,21$) et aprotique, la curcumine n'est pas déprotonnée, le mécanisme est aussi HAT, ce que confirme le fait que la réaction est lente et la constante de vitesse inchangée par l'ajout d'acide éthanoïque. L'ajout d'acide permet donc de vérifier ces hypothèses. L'étude dans le dioxane aprotique et l'ajout d'acide permettent de vérifier qu'un transfert de proton est bien impliqué dans le cas des solvants protiques. La nature du solvant influence le mécanisme de la réaction.

IV. Synthèse et caractérisation d'un complexe de titane

QP30- La lecture des préambules des programmes, trop souvent négligée par rapport à celle des contenus en eux-mêmes, donne de nombreux éléments de réponse à cette question.

Extrait du préambule du programme de seconde (Bulletin officiel spécial n° 4 du 29 avril 2010)

« La mise en perspective historique

La science a été élaborée par des hommes et des femmes, vivant dans un contexte temporel, géographique et sociétal donné. En remettant en cause les conceptions du monde et la place de l'Homme, son progrès s'est souvent heurté aux conservatismes, aux traditions, aux arguments d'autorité, aux obscurantismes de toutes sortes. En ce sens, faire connaître à l'élève l'histoire de la construction de la connaissance scientifique est

source d'inspiration pour la liberté intellectuelle, l'esprit critique et la volonté de persévérer. Elle est également une école d'humilité et de patience dans la mesure où cette histoire s'est accompagnée d'un impressionnant cortège d'hypothèses fausses, de notions erronées autant que de controverses passionnées. L'approche historique montre que la science moderne, qui transcende les différences culturelles, est universelle et qu'elle est désormais le bien de l'humanité tout entière. »

Extraits du préambule du programme de Sciences et Technologie en cycle 3 (BO n°48 du 24 décembre 2015)

« La construction de savoirs et de compétences, par la mise en œuvre de démarches scientifiques et technologiques variées et la découverte de l'histoire des sciences et des technologies, introduit la distinction entre ce qui relève de la science et de la technologie, et ce qui relève d'une opinion ou d'une croyance. »

Programme de Physique-chimie en cycle 4 (BO n°48 du 24 décembre 2015)

« Expliquer, par l'histoire des sciences et des techniques, comment les sciences évoluent et influencent la société. »

S'appuyer sur l'histoire des sciences permet de :

- développer son esprit critique, prendre conscience de ce qui relève de la science et de ce qui relève d'une croyance,
- percevoir les liens entre sciences et société,
- appréhender la manière dont se construisent les savoirs scientifiques,
- prendre conscience de l'humilité nécessaire à la conduite d'une démarche scientifique qui construit des modèles, se trompe, avance par tâtonnements...

Quelques exemples **dans le domaine de la chimie** :

- évolution des différents modèles de l'atome au cycle 4 pour illustrer les « constituants de l'atome, la structure interne d'un noyau atomique, électrons »,
- présentation de la pile Volta pour introduire la « conversion d'un type d'énergie en un autre »,
- l'essor de la chimie organique allemande dans la deuxième moitié du XIX^e siècle avec les premiers colorants de synthèse en première S dans le cadre de la partie « matières colorées » du programme de première S,
- la séparation par Pasteur des cristaux énantiomères du tartrate double de sodium et d'ammonium (issu de l'acide tartrique) pour travailler la partie énantiométrie du programme de terminale S,
- ...

QP31- Exemple de cahier des charges pour évaluer la compétence « communiquer » de mes camarades pendant leur présentation orale :

| NOMS et Prénoms de mes camarades : | | |
|--|-------------------------------|------------|
| FORME DE L'EXPOSE | | |
| Mes camarades ont réussi si : | Maîtrise satisfaisante | |
| | OUI | NON |
| Ils ont adopté une posture adaptée (voix bien audible, regard tourné vers l'auditoire, pas de mains dans les poches, pas de chewing-gum, ...). | | |
| Ils ont utilisé des supports (tableau, transparents, projection) lisibles et visibles de l'ensemble de la classe. | | |
| Ils se sont répartis la parole de façon équilibrée au sein du groupe. | | |
| Ils ont respecté la durée de 10 min pour l'exposé. | | |
| Ils ont fait une présentation structurée (introduction, développement, conclusion). | | |
| Ils ont utilisé le vocabulaire scientifique appris en classe. | | |
| FOND DE L'EXPOSE | | |
| Mes camarades ont réussi si : | Maîtrise satisfaisante | |
| | OUI | NON |

| | | |
|--|--|--|
| Ils ont expliqué la problématique « naturel ou artificiel ». | | |
| Ils ont répondu à la problématique en utilisant des arguments scientifiques (donnés dans le cours ou trouvés dans des documents qu'ils ont cités). | | |
| Ils ont utilisé des connecteurs logiques pour relier leurs arguments (et, ou, si, alors, pour que, car, mais, ...). | | |

Q32- Le composé **C** ne reste bleu qu'en solution saturée d'urée (solution S_3), en revanche sa sphère de coordination est modifiée dans l'eau ou une solution saturée de KI, comme l'atteste le changement de couleur. D'après les spectres UV-visible, seule l'urée est dans la sphère de coordination.

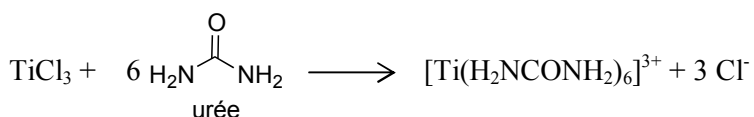
Soit p le nombre de ligands. L'analyse du protocole montre que l'ion iodure est le contre-ion, le composé **C** a alors pour formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{NCONH}_2)_p]\text{I}_3$. L'énoncé donne également la masse m de composé **C** ayant servi à préparer la solution S_3 , ce qui permet de calculer sa masse molaire : $M = m/(C_{S_3}V)$

$$M = 0,986/(0,05 \times 0,025) = 788,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

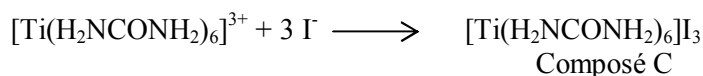
$$\text{Par ailleurs, } M = M_{\text{Ti}} + 3 M_{\text{I}} + pM_{\text{urée}} = 47,9 + 3 \times 126,9 + p \times 60,04 \text{ donc } p = 6.$$

Le titane étant un métal de transition du bloc d et Ti(III) ayant une configuration électronique en d^1 , il n'est pas surprenant qu'il soit entouré de six ligands. C'est d'ailleurs ce que suggère implicitement la géométrie octaédrique de la question 38.

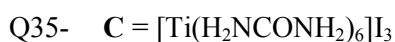
Q33- La réaction s'écrit :



Q34- Les ions iodure servent de contre ions : ils assurent l'électroneutralité du composé **C** et le font précipiter.



La solution d'ions iodure est préparée juste avant car les ions iodure sont oxydés en solution par le dioxygène de l'air en ions triiodure I_3^- . En préparant fraîchement la solution, on s'assure de rester en excès d'ions iodure.



Q36- Calculons la quantité de matière de chacun des réactifs afin de déterminer quel est le réactif limitant.

$$n(\text{TiCl}_3) = m/M = 1,0/(47,9 + 3 \times 35,5) = 1,0/154,4 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{\text{urée}} = 12,0 + 2 \times 14,0 + 4 \times 1,01 + 16,0 = 60,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{urée}) = m/M = 6,2/60,04 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n(\text{urée})/6 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} > n(\text{TiCl}_3)$$

$$M_{\text{KI}} = 39,1 + 126,9 = 166,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{KI}) = m/M = 12,5/166,0 = 7,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{KI})/3 = 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol} > n(\text{TiCl}_3)$$

Le chlorure de titane est le réactif limitant.

La formule brute du composé **C** est $\text{TiC}_6\text{O}_6\text{N}_{12}\text{H}_{24}\text{I}_3$. Sa masse molaire est :

$$M_{\text{C}} = 47,9 + 12 \times 6 + 16 \times 6 + 14 \times 12 + 1,01 \times 24 + 126,9 \times 3 = 788,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{C}) = m/M = 3,9/788,84 = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

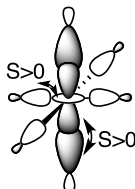
$$\text{Le rendement est donc } 100 \times n(\text{C})/n(\text{TiCl}_3) = 100 \times 4,9 \cdot 10^{-3}/6,5 \cdot 10^{-3} = 75 \%$$

Q37- Le dioxygène de l'air et les ions triiodure I_3^- éventuellement formés et même l'eau peuvent oxyder Ti^{3+} ou le composé **C** en TiO_2 (cf Annexe A1, potentiels standard et diagramme potentiel-pH). C'est le solide blanc éliminé par filtration à chaud. Ce composé peut être utilisé comme pigment blanc, en peinture ou en cosmétique.

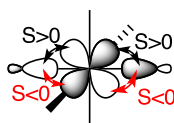
Q38- Les deux fragments utilisés sont :

- l'ion métallique Ti^{3+}
- les six ligands urée, placés aux sommets d'un octaèdre, en se limitant pour le tracé du diagramme à l'orbitale haute occupée pour chaque ligand (σ -donneur).

Q39- Les orbitales du métal de symétrie e_g peuvent interagir avec la combinaison linéaire d'orbitales du fragment des ligands de symétrie e_g , car elles sont d'énergie assez proches et ont la même symétrie : le recouvrement S entre ces deux groupes d'orbitales est non nul. Par exemple, avec l'orbitale d_{z^2} :



En revanche, aucune orbitale de fragment des ligands n'a la symétrie t_{2g} , le recouvrement total est alors nul entre les orbitales t_{2g} du métal et les orbitales des ligands. Par exemple, avec l'orbitale d_{yz} :



Q40- Ti est dans la 4^{ème} colonne, 4 électrons externes en plus de la configuration électronique de l'argon.

Ti : $[Ar] 4s^2 3d^2$ avec $[Ar] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

En passant à Ti^{3+} , on retire les électrons les plus externes.

$Ti^{3+} : [Ar] 3d^1 4s^0$

Q41- On remplit les OM du diagramme d'OM du complexe par ordre d'énergie croissante avec $1 + 2*6 = 13$ électrons, chaque ligand en apportant deux (ceux de son orbitale occupée, correspondant à son doublet libre d'électrons).

$(1a_{1g})^2 (1t_{1u})^6 (1e_g)^4 (t_{2g})^1$

Q42- Le spectre de la solution S_3 se caractérise par une transition électronique d-d et plus précisément une transition $t_{2g} \rightarrow e_g$.

La longueur d'onde maximale d'absorption à 562 nm se situe dans le domaine du jaune, on observe pour la solution la couleur complémentaire, c'est-à-dire le bleu (cf. document 3 de l'annexe B2).

Q43- La loi de Beer-Lambert est : $A = \epsilon.l.[C]$

À 562 nm, A vaut 0,34, $\epsilon_{562} = A / (l.[C]) = 0,34 / (1*0,05) = 6,8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Ce coefficient d'absorption molaire a une très faible valeur.

Pour information, cela correspond à une transition d-d interdite par la règle de Laporte (la parité de la somme arithmétique

$\sum_i \ell_i$ change) et la règle de symétrie (seules les transitions $g \leftrightarrow u$ et $u \leftrightarrow g$ sont autorisées).

Q44- Pour la solution S_3 , qui contient le complexe $[Ti(H_2NCONH_2)_6]^{3+}$, l'énergie de la transition vaut $\Delta_0 = hc/\lambda$

L'unité des cm^{-1} est bien adaptée, on s'affranchit alors des constantes h et c et on exprime la longueur d'onde maximale d'absorption en cm. Les autres unités (eV, J) ont été acceptées.

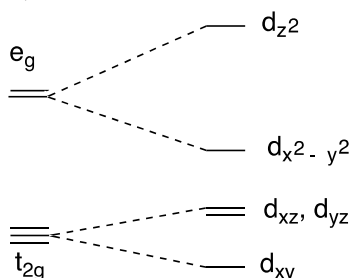
$\Delta_0 = 1/\lambda = 1/ 562.10^{-9} = 17800 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les solutions S_1 et S_2 , le complexe impliqué est le même puisque leurs spectres sont identiques, il s'agit de $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$.

$\Delta_0 = 1/\lambda = 1/ 510.10^{-9} = 19600 \text{ cm}^{-1}$.

Q45- $\Delta_0 \text{ urée} < \Delta_0 \text{ eau}$: l'eau en grand excès et meilleur ligand a remplacé l'urée dans la sphère de coordination du titane, cela conduit à une plus grande énergie de stabilisation du champ cristallin.

Q46- En théorie du champ cristallin, si on rapproche deux ligands selon l'axe z, on augmente la répulsion entre les électrons des ligands et ceux situés dans les orbitales du métal développées le long de l'axe z ou de part et d'autre. Ainsi, l'orbitale d_{z^2} est fortement déstabilisée, et les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont aussi déstabilisées, mais de façon moins importante. Par conservation du barycentre des énergies, on a alors le diagramme du bloc d suivant (partie droite) :



Q47- En symétrie octaédrique, dans l'état fondamental, l'électron non apparié se situe dans le niveau t_{2g} qui est dégénéré orbitalement (on a trois orbitales de même énergie). Le complexe subit alors une déformation (ligands rapprochés selon z ici), appelée effet Jahn-Teller, qui lève cette dégénérescence et stabilise le complexe. L'électron à l'état fondamental est alors dans l'orbitale d_{xy} . On a alors trois transitions électroniques possibles :

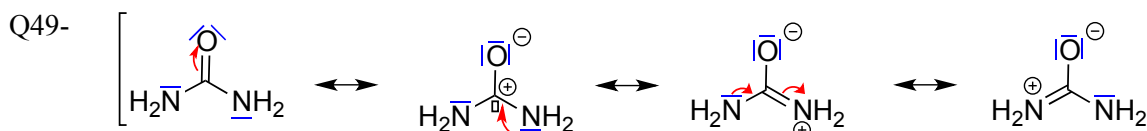
$d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$, de faible énergie, située dans l'infrarouge ;

$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, située à 640 nm : c'est l'épaule observé ;

$d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$, située à 562 nm.

Q48- On utilise la table donnée en annexe A3. On se base sur l'urée, molécule organique.

| Urée σ (cm^{-1}) | Complexe σ (cm^{-1}) | Attribution |
|---------------------------------------|---|-----------------------|
| 3200-3500 F (3 bandes) | 3200-3500 F (3 bandes) | Élongation N-H amide |
| 1680 F | 1556 F | Élongation C=O amide |
| 1626 F | 1632 F | Déformation N-H amide |



Q50- Les bandes modifiées de façon significative sont celles à 1680 et 1465 cm^{-1} , correspondant respectivement à l'élongation de C=O et de C-N. Les bandes concernant N-H ne sont pas modifiées.

Q51- La liaison CO est affaiblie et la liaison CN est renforcée ($\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$). Ceci est cohérent avec les

formes mésomères proposées à la question Q49.

Cela signifie que les formes mésomères prépondérantes dans le complexe sont celles de droite, le mode de coordination a lieu avec l'atome d'oxygène, qui est le plus électro-négatif et le plus chargé négativement.

Ceci était prévisible : l'ion Ti^{3+} , petit et très chargé, est un acide de Lewis dur, il interagit plutôt avec l'atome d'oxygène, plus électro-négatif et dont la densité électronique est plus grande que celle d'un atome d'azote dans l'urée.