

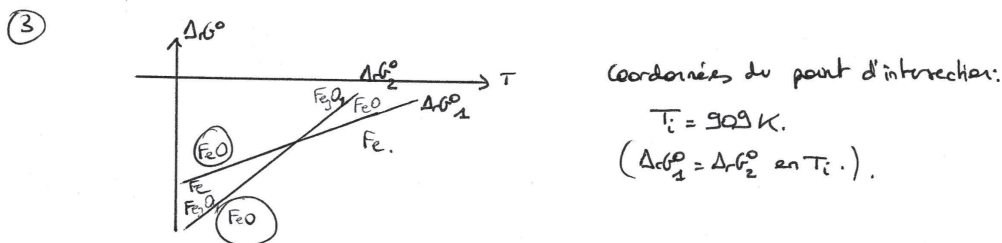
Devoir surveillé 6 - 16 février 2013 :

**Chimie organique
Matériaux**

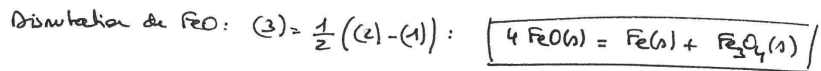
1 - OXYDOREDUCTION DU FER. (CCP + X-ESPCI)

I/ Etude du fer et de ses oxydes. (CCP - chimie 2 / 2006)

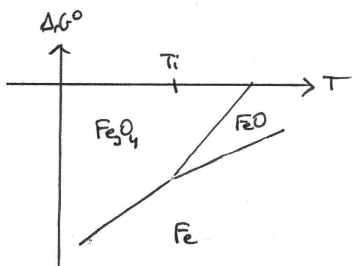
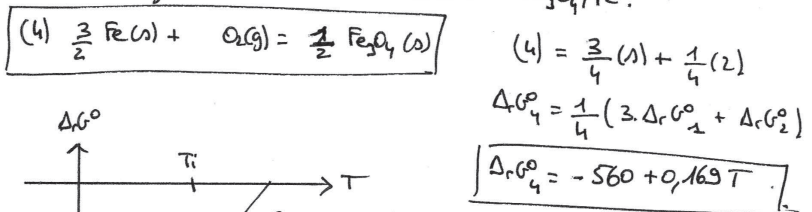
- ① cours.
 ② $2 \text{Fe}(s) + \text{O}_2(g) = 2\text{FeO}(s) : \Delta_r G_1^0 = -530 + 0,136 T$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 $6 \text{FeO}(s) + \text{O}_2(g) = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(s) : \Delta_r G_2^0 = -650 + 0,268 T$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)



- ④ FeO a 2 domaines de stabilité (existence) distincts avant 909K.
 ⇒ **instabilité thermodynamique de FeO pour $T < 909 \text{ K}$.**



- ⑤ Seul couple ayant du sens avant 909K: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$:



Rq: $\Delta_r G_4^0 = f(T)$ passe aussi par le m. point d'intersection que $\Delta_r G_1^0$ et $\Delta_r G_2^0$
 car $\Delta_r G_4^0(T_i) = \frac{1}{4}(3 \cdot \Delta_r G_1^0(T_i) + \Delta_r G_2^0(T_i))$
 $= \Delta_r G_4^0(T_i)$ car $\Delta_r G_1^0(T_i) = \Delta_r G_2^0(T_i)$.

- ⑥ A 400K, le catalyseur est **$\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ (magnétite)**

II/ Stabilité thermodynamique en atmosphère humide. (CCP)

①

	NO(Fe)
Fe_2O_3	"8/3": 2 atomes sont au NO(+III) et 1 atome au NO(+II) ⇒ moyenne = 8/2.
Fe_2O_3	+ III
FeO(OH)	+ III

- ② (5) $\text{Fe(OH)}_3(s) = \text{FeO(OH)}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ loi de Hess: **$\Delta_r G_5^0(298\text{K}) = -29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**
 (6) $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(g) = \text{FeO(OH)}(s)$ **$\Delta_r G_6^0(298\text{K}) = -10,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

③ $K_5^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_5^0}{RT}\right) \Rightarrow K_5^0 = 1,2 \cdot 10^5$ et **$K_6^0 = 69$**

Les 2 processus sont favorables: la goëthite et l'oxyde de fer le + stable en présence de vapeur d'eau.

- ④ la réaction (6) se fait en sens direct si $\Delta_6 > 0 \Leftrightarrow Q_{r6} \leq K_6^0$
 $\Rightarrow \left[\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} \geq \frac{P^0}{(K_6^0)^2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ bar}\right] (= 21 \text{ Pa})$ **$\left(\frac{P^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^{1/2} \leq K_6^0$**

- ⑤ $100\% \Leftrightarrow 3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$
 $x\% \Leftrightarrow 21 \text{ Pa} \Rightarrow$ **$x = 0,70\%$** Seuil très facilement dépassé sur Terre. L'hématite est donc transformée spontanément en goëthite.

III/ Stabilité en solution aqueuse. (X-ESPCI 1997)

- ① I: Fe II: Fe^{2+} III: Fe_3O_4 IV: Fe^{3+} V: FeO(OH)

- ② A/B: Couple $\text{FeO(OH)}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{FeO(OH)} + 3 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Pente: $-0,18 \text{ V/unité de pH}$ AB

- B/C: Couple $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
Pente: $-0,24 \text{ V/unité de pH}$ BC

- ③ Corrosion: II et IV

Immunité: I

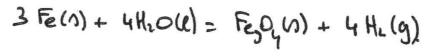
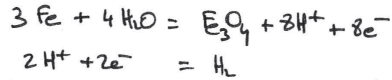
Limitation de la corrosion

Perruquation: III et V:

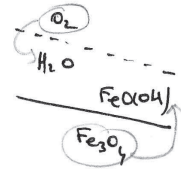
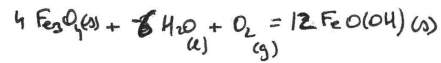
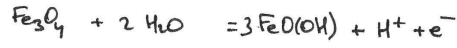
- mise en contact avec 1 métal moins noble (Zn)
- relire le fer au pôle \ominus d'une pile ⇒ le fer jouera le rôle de cathode ⇒ ne s'oxydera pas.
- oxyder le fer en surface par avoir 1 couche d'oxyde protecteur (A) lorsque on le solide soit étiré. ②

④ Domaine d'existence du fer est disjoint du domaine de stabilité de l'eau.

⊕ en absence de O_2 , le fer est oxydé en Fe_3O_4 qui est stable ds l'eau:

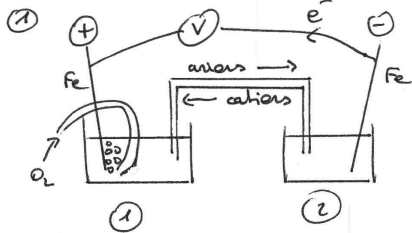


⊕ Si l'eau contient du dioxygène, Fe_3O_4 est à son tour oxydé (domaine d'existence de Fe_3O_4 disjoint de celui de $O_2(g)$):



IV/ Corrosion électrochimique du fer. (K-ESPCI)

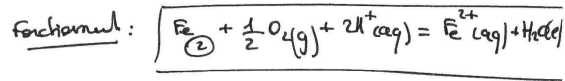
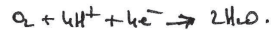
Hétérogénéité de la solution.



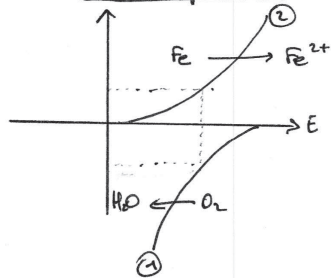
② siège d'oxydation (production de e^-)



① siège d'une réduction (consommation de e^-)



② Il y a 1 réaction spontanée:



③ $E_{(1)} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2} \cdot [H^+]^4}{p_{O_2} \cdot [O]_4} \right)$
 $E_{(1)} = 0,84 V.$

$E_{(2)} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0,03 \log [Fe^{2+}] = -0,62 V.$

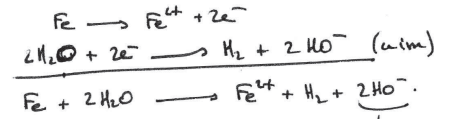
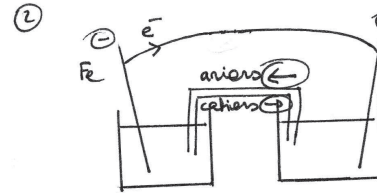
fer calculée: $e = 1,43 V$

la différence vient du fait que le calcul ne tient pas compte des surtensions (ici, la surtension cathodique par la réduction de O_2 sur le fer).

④ Par analogie avec l'expérience décrite (les 2 lames de fer représentent 2 parties du bloc de fer immergé), la partie non oxygénée est corrodée (se dissout en Fe^{2+} si milieu acide). l'autre partie est le siège de la réduction de O_2 dissous. ③

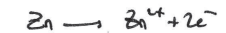
Hétérogénéité du métal.

① la phénolphtaléine par exemple est un indicateur coloré de pH. Elle est rose en milieu basique, incolore en milieu acide.



le milieu devient basique près du zinc.

③ le zinc est un métal moins noble, est lui qui sera corrodé. Ainsi, les e^- vont circuler en sens inverse:



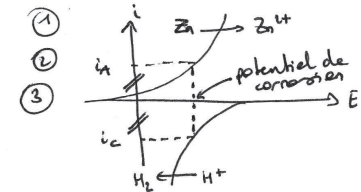
Et sur le fer: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$. \Rightarrow le fer est protégé de la corrosion.

④ le fer est soumis à 1 environnement hétérogène (intérieur/extérieur), humide et aéré (présence de dioxygène) \Rightarrow corrosion possible.

Un moyen de protection est de mettre la statue en contact avec du zinc (métal moins noble) qui s'oxydura préférentiellement au fer.

un autre moyen est de relier la statue au pôle (-) d'un générateur et le pôle (+) à un autre métal (Zn par exemple) pour empêcher la corrosion du zinc.

V/ Corrosion électrochimique.



$i_{\text{oxydation}} > 0$
 $i_{\text{réduction}} < 0$.

Pour 1 intensité traversant le circuit (ampères), il y a 1 transfert d' e^- d'un pôle vers l'autre. les électrons se déplacent du pôle (-) au pôle (+) des conducteurs métalliques.

$V_{Fe} > V_{Zn} \Rightarrow$ les e^- vont du zinc vers le fer
 ↓ oxydation du zinc
 ↓ réduction de H^+ ou O_2 selon le pH.

le cas où les 2 lames ont le m même potentiel correspond au cas du court-circuit: les lames sont comme reliées et 1 courant non nul les traverse. \Rightarrow Potentiel de corrosion: $V_{Fe} = V_{Zn} = 0,99 V$ et $I_A = -I_c = 120 \mu A$ ④

4) En 1 journée, soit $24 \times 3600 = 86,4 \cdot 10^3$ s.

$I = 120 \mu A \Rightarrow$ charge traversant le circuit en 1 journée: $120 \cdot 10^{-6} \times 86,4 \cdot 10^3$
 $Q = 10,4$ C.

soit, quantité de matière d' e^- ayant traversé le circuit

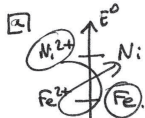
$n_{e^-, \text{ech}} = \frac{Q}{F} = 107 \mu\text{mol}$.

ce sont échangés par atome de zinc oxydé, soit $n_{Zn, \text{corrodé}} = \frac{n_{e^-, \text{ech}}}{2} = 53,7 \mu\text{mol}$.

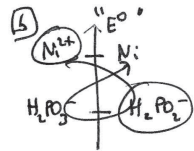
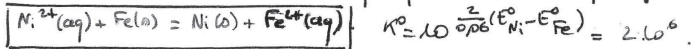
soit 1 masse de zinc de 3,5 mg / jour. a été corrodée

VI / Nickellage de pièces métalliques (X-ESPC I).

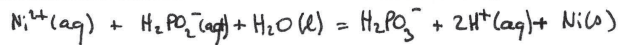
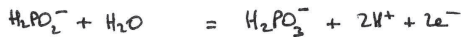
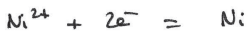
1) Nickellage chimique.



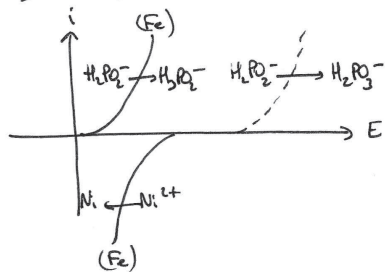
Réaction favorable certes, mais la formation de nickel s'accompagne de la corrosion/corrosion du fer que l'on souhaite protéger.



Réaction favorable ($K^0 > 1$).

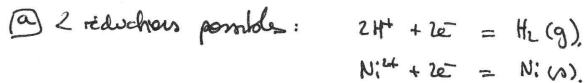


L'inertie chimique doit provenir d'une intervention par l'oxydation des ions hypophosphite ou par la réduction du zinc.



En présence de fer, les potentiels sont modifiés \Rightarrow la réaction devient spontanée.

2) Nickellage électrochimique.



(b) Potentiels cathodiques: $j_{Ni,0} = E_{\text{début de réduction}} - E_{\text{Nernst}}$

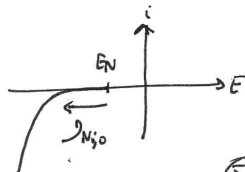
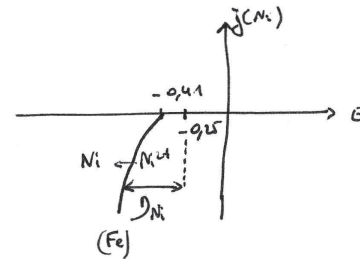


Tableau de valeurs: ($A \cdot dm^{-2}$)

j_{Ni}	-0,1	-0,5	-1	-1,5	-2	-2,5	-3	-3,5	-4	-4,5
(V)	-0,15	0,15	0,05	0	-0,03	-0,04	-0,06	-0,07	-0,08	0,09
(V)	E_{cath}	-0,49	-0,51	-0,56	-0,59	-0,60	-0,62	-0,63	-0,64	-0,65

avec $E_{\text{cath}} = E_{\text{Nernst}} + j_{Ni} = E_{Ni}^0 + 0,03 \log \frac{[Ni^{2+}]}{c^0} + j_{Ni} = -0,25 + j_{Ni}$

ici $j_{Ni} < 0$ car il s'agit d'une réduction:



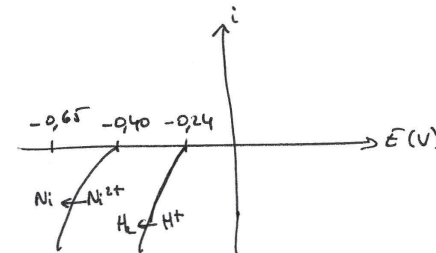
(c) $E_{\text{cath}} = -0,65$ V $\Rightarrow j_{Ni} = -4,0$ A $\cdot dm^{-2}$ (voir tableau de valeurs).

sur les 5,0 A $\cdot dm^{-2}$ débités, seuls 4,0 A $\cdot dm^{-2}$ servent à former le nickel. 1,0 A $\cdot dm^{-2}$ sert donc à réaliser la réduction des ions $Ni(II)$.

rendement $\rho = \frac{q^+ \text{ d'électrons utilisés pour former Ni}}{q^+ \text{ d'e}^- \text{ débités}} = \frac{j_{Ni} \cdot S \cdot \Delta t / F}{j_{\text{tot}} S \Delta t / F}$

$\rho = \frac{j_{Ni}}{j_{\text{tot}}} = 80\%$

20% des électrons sont utilisés pour une autre réduction, en l'occurrence celle de l'eau ($H^+ \rightarrow H_2$), car à -0,65 V, cette réaction a commencé.

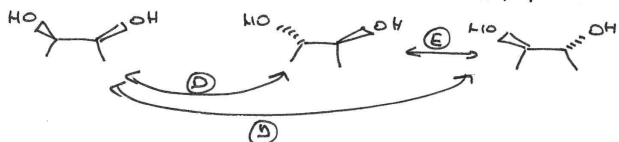


2 - CHIRALITE EN CHIMIE ORGANIQUE (Centrale 2012)

I A 1 Molécule chirale: non superposable à son image spéculaire.

2 molécules énantiomères: 2 molécules images spéculaires mais non superposables.

2 molécules diastéréoisomères: 2 stéréoisomères de configuration non énantiomères.



↳ 2 dernières molécules sont chirales.

I A 2 (a) cas extrême: 1) mélange racémique: $n_d = n_l \Rightarrow ee = 0$.

2) mélange énantio pur: $n_d = 0$ et $n_l \neq 0 \Rightarrow ee = 1$
 ou $n_d \neq 0$ et $n_l = 0$

$0 \leq ee \leq 1$

(b) $\alpha = [\alpha]_d [C_d] L + [\alpha]_l [C_l] L = [\alpha]_d L ([C_d] - [C_l])$

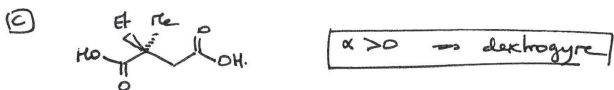
↑ pour rot. spécifique
 ↑ conc° de l'énantiomère d

$\alpha_{max} = [\alpha]_d C_m L = [\alpha]_d ([C_d] + [C_l]) L$

$\Rightarrow P_0 = \frac{\alpha}{\alpha_{max}} = \frac{[C_d] - [C_l]}{[C_d] + [C_l]} = ee$

mesurable difficilement mesurable.

On accède donc à ee par mesure de P_0

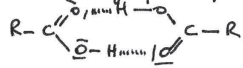


(d) Soit $C_m = C_d + C_l$ avec $C_d = 0,75 C_m$
 $C_l = 0,25 C_m$ } $ee = \frac{0,75 C_m - 0,25 C_m}{C_m}$

$ee = 0,50 = 50\%$

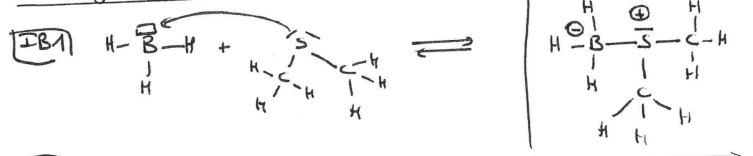
(e) $P_0 = ee = 0,50$

(f) Les acides carboxyliques forment des dimères en milieu concentré et peu polaire



⇒ formation d'associations qui peuvent être de type R,R/S,S/S,R/R,S.
 ⇒ propriétés optiques différents.

2B / Augmentation de l'ee.



I B 2 $x = \frac{n_d}{n_d + n_l}$ $1-x = \frac{n_l}{n_d + n_l}$

(a) $ee_i = \left| \frac{n_d - n_l}{n_d + n_l} \right| = |x - (1-x)| \Rightarrow ee_i = 2x - 1$ car $x > 0,50$

(b) x désigne l'abondance du composé d.

la probabilité de fixer 2 composés d est donc $x^2 = P_{dd}$

$\Rightarrow P_{ll} = (1-x)^2$

et $P_{dl} = 1 - P_{dd} - P_{ll} = 2x(1-x)$

(il n'y a pas d'autre possibilité de dimère).

Le "2" provient du fait qu'on peut former dl, on peut lier d'abord d, puis l, ou fixer l puis d ⇒ 2 options.

(c) $ee_p = \frac{P_{dd} - P_{ll}}{P_{dd} + P_{ll}}$

(le mélange final solide se contracte que les 2 énantiomères dd et ll).

$ee_p = \frac{x^2 - (1-x)^2}{x^2 + (1-x)^2} \Rightarrow ee_p = \frac{2x - 1}{2x^2 - 2x + 1}$

or $\frac{2ee_i}{1+(ee_i)^2} = \frac{2 \times (2x-1)}{1+(2x-1)^2} = \frac{2x-1}{\frac{1}{2}[2+4x^2-4x]}$

$\Rightarrow ee_p = \frac{2ee_i}{1+ee_i^2}$

(d) $\frac{ee_p}{ee_i} = \frac{2}{1+(ee_i)^2}$ or $ee \in [0,1] \Rightarrow 2 \geq 1+(ee_i)^2 \Rightarrow ee_p \geq ee_i$

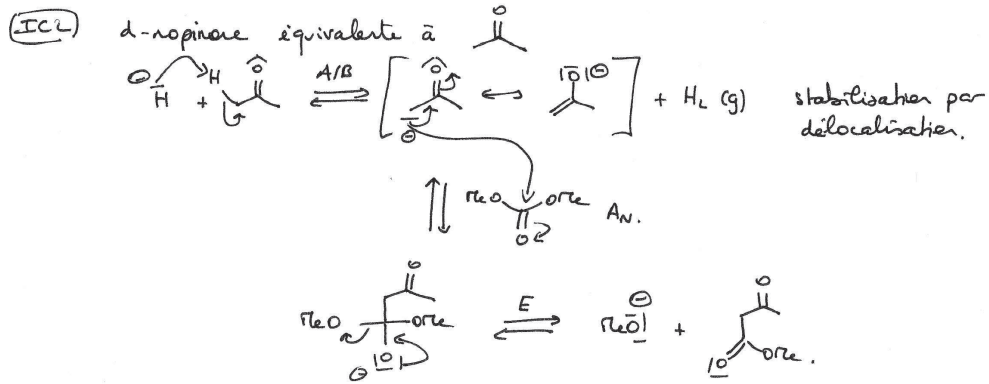
La méthode a permis d'améliorer l'excès énantioérique.

(e) AN: $ee_i = 0,91 \Rightarrow ee_p = \frac{2ee_i}{1+ee_i^2} = 0,986$

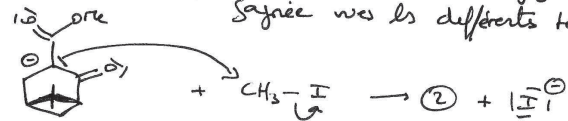
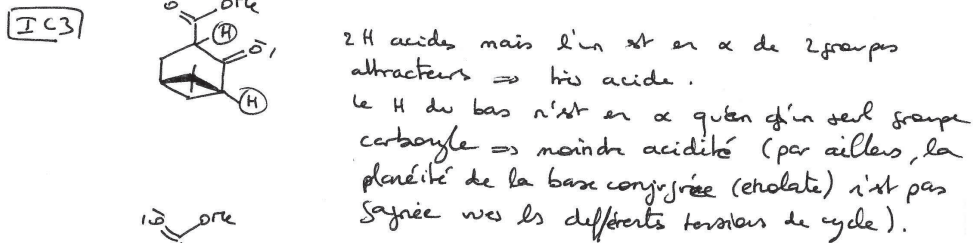
↳ cohérent avec expérience

⇒ hypothèses mathématiques du problème semblent converger. (on ne peut pas les rejeter en tout cas).

IC / Synthèse du phosinate de méthyle.

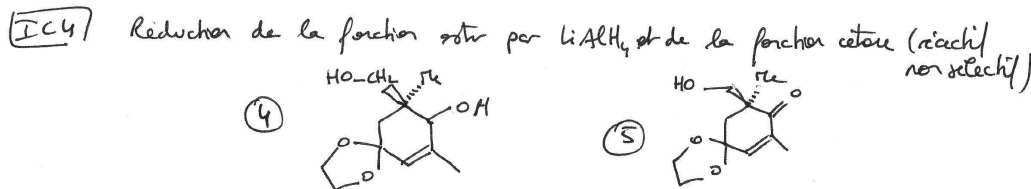


réaction d' $A_N + E$ sur le carbonate qui est 1 "dérivé d'acide".



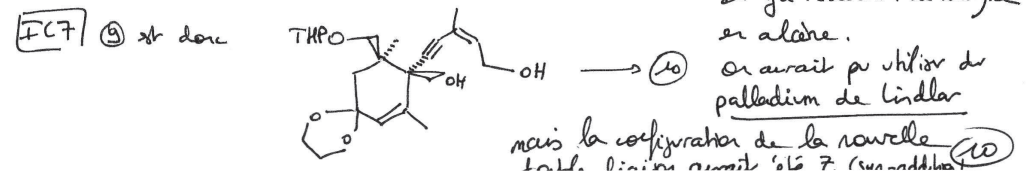
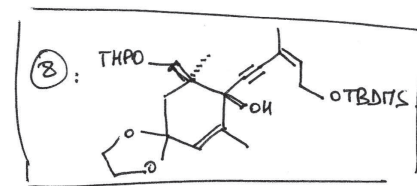
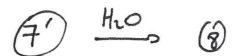
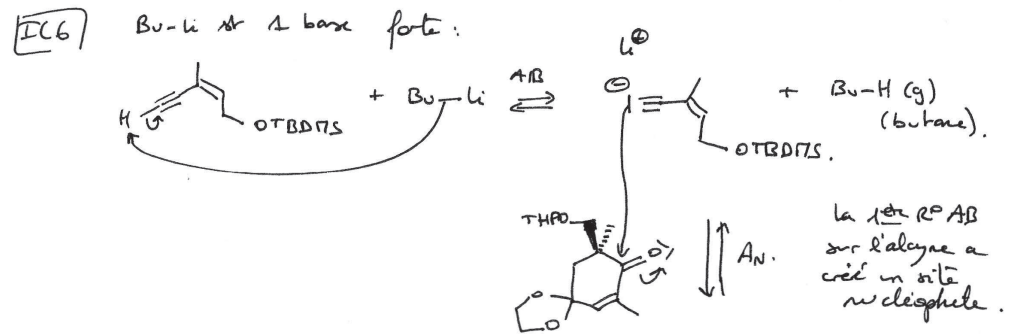
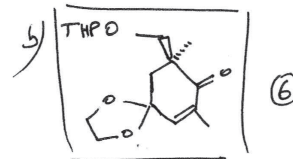
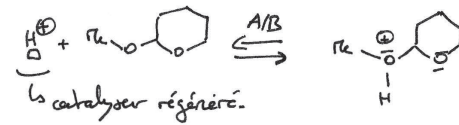
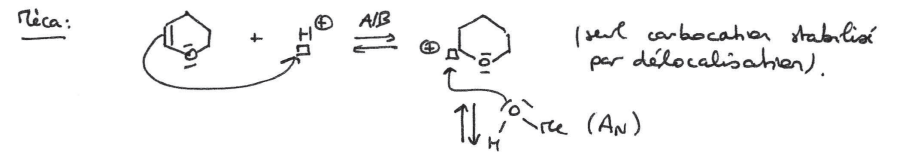
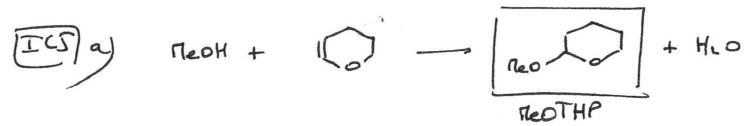
enolate obtenu par déprotonation par CO_3^{2-}

stéréosélectivité: face avant de l'enolate (plan) très encombrée. la face arrière est plus accessible.

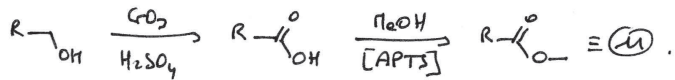


Oxydation de l'alcool secondaire en cétone par PbO_2 : l'alcool primaire n'est pas oxydé sinon il y aurait une fonction aldéhyde. ⑨

Donnés IR: - cétone conjuguée. } cohérent avec ⑤.
 - fonction alcool.



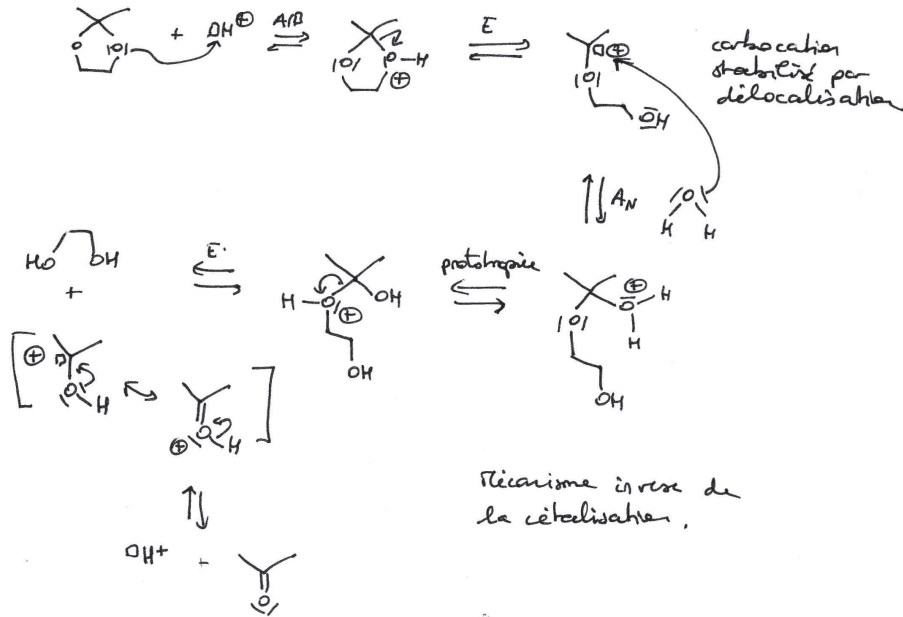
(IC8) Il s'agit de passer de l'alcool primaire à l'ester.



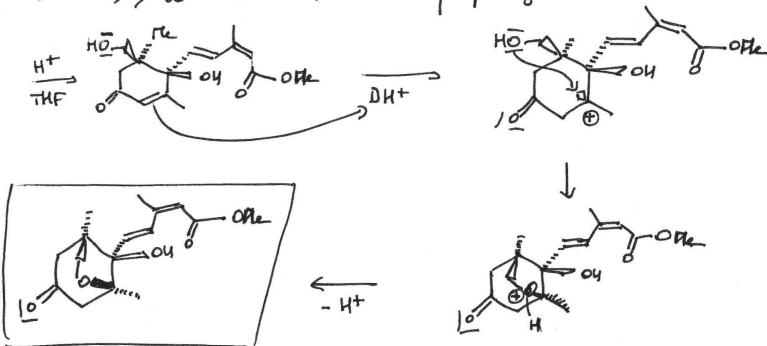
(IC9) $C_{16}H_{32}O_5 \Rightarrow$ 6 isomères.

3 protons éthyléniques alors qu'il y en a 4 au départ (H portés par C=C)

(9) Déprotection d'un acétal (Δ il y a 2 cétales de la molécule).

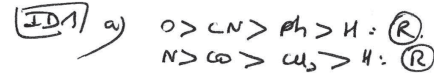


(5) La protection par DHP est ôtée par le traitement acide (c'était 1 acétal), tout comme le cétales qui protège la cétone:

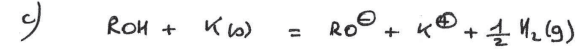
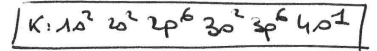


(11)

ID/ Chiralité axiale.



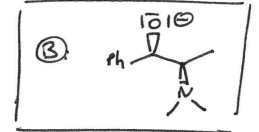
b) K E alcalins comme le sodium Na



Réaction d'oxydo-réduction (K est ici oxydé).

(H lié à O est réduit en H_2)

(ID2) (B) est une base chirale (énantiopure).



a) C'est une élimination.

Régioselectivité gouvernée par la règle de Zaitsev: la double liaison la + stable est obtenue majoritairement (ici conjuguée).

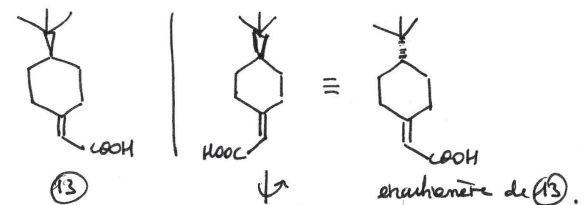
b) - B agit en tant que base (pr arracher le H sur le C adjacent à celui portant Br).

- Un équivalent est perdu par réaction avec le H acide de $-COOH$.

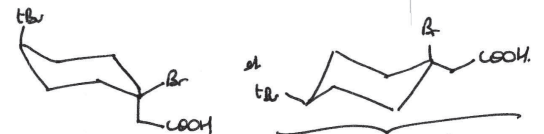
- Pour obtenir B, il convient de réacidifier le milieu ($COO^- \rightarrow COOH$).

c) (12) non chirale car possède un plan de symétrie interne

(13) est chirale



d) 2 chaires possibles:



e) l'éthanoate de sodium est non chirale.

Cette base n'aurait pas permis l'obtention majoritaire d'un unique énantiomère, mais l'obtention du racémique (si mélange initial non chirale, mélange final sans achiralité sphérique).

+ stable car tBu (gpe le + volumineux) est en position équatoriale.

(12)