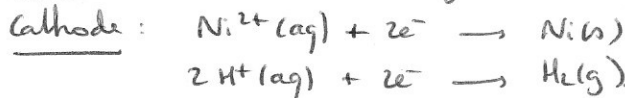
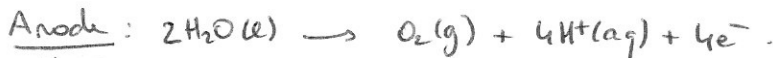


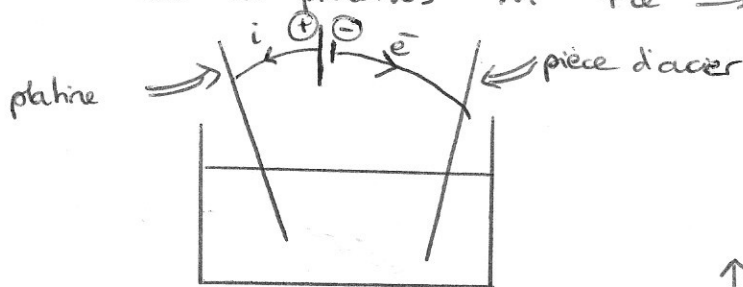
Chimie organique (PCSI + PC)
Thermodynamique (PC)
Oxydoréduction (PCSI + PC)

1 - NICKELAGE D'UN PIÈCE D'ACIER.

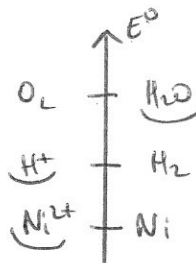
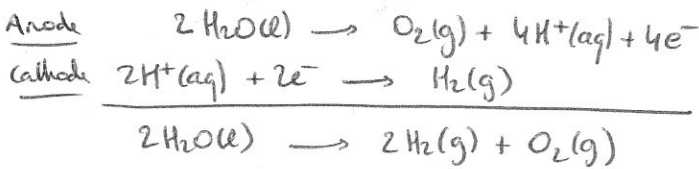
① Espèces présents dans le bain électrolytique:
 H^+, H_2O, Ni^{2+} (et SO_4^{2-} inerte).



② On souhaite déposer du nickel sur de l'acier: les e^- doivent donc arriver à la pièce en acier pour y être utilisés lors du processus $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$



③ Prévisions thermodynamiques: processus le plus favorable:



Prévisions thermos
⇒ échelle de E°
pour identifier le meilleur oxydant et le meilleur réducteur.

⚠ Echelle:
à droite (donneur d' e^-)

Tension minimale à appliquer:

$$e > E_{Nernst, Anode} - E_{Nernst, Cathode}$$

$$e > \left(E_{O_2/H_2O}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \frac{[H^+]^4}{(c^\circ)^4} \right) \right) - \left(E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2 P^\circ}{(c^\circ)^2 P_{H_2}} \right) \right)$$

$$e > 1,23V$$

Tension seuil en électrolyse

$$U_{min} = E_{N,A} - E_{N,C} + \eta_{A,0} - \eta_{C,0}$$

④ le générateur délivre $e = (E_{N,A} - E_{N,C}) + \eta_{A,0} - \eta_{C,0} + RI$

$$e = 2,08V$$

Termes d'origine anodique, donc non pris en compte ici. (1)

⑤ Si le rendement faradique vaut 100%, cela signifie que tous les e^- débités par le générateur ($I = 1,8A$) servent à obtenir Ni(s).

$$m_{Ni} = \eta_{Ni} M_{Ni}$$

$$= \left(\frac{1}{2} n_{e^-} \right) M_{Ni}$$

$$\Rightarrow Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \Rightarrow \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{n_{Ni}}{1}$$

$$m_{Ni} = \frac{I \Delta t \cdot M_{Ni}}{2F}$$

$$\Rightarrow \text{Charge } Q = n_{e^-} \cdot F = I \Delta t$$

$$\rightarrow m_{Ni} = \frac{1,8 \times 3600 \times 58,7}{2 \times 96,5 \cdot 10^3} = 2,0g$$

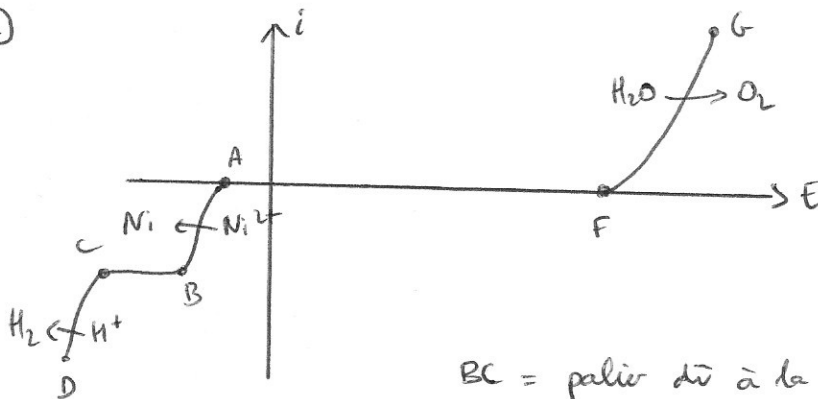
⑥ Rendement faradique = $\frac{n_{e^-} \text{ utiles pr former Ni}}{n_{e^-} \text{ débités}}$

$$= \frac{2 n_{Ni} \text{ formés}}{\frac{I \Delta t}{F}}$$

$\frac{n_{e^-}}{2} = \frac{n_{Ni}}{1}$
 $Q = n_{e^-} \cdot F = I \Delta t$
deb

$$\rho = 88\%$$

⑦ (a)



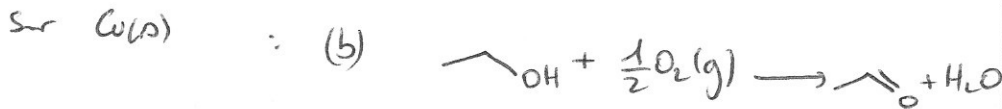
BC = palier dû à la diffusion des ions Ni^{2+} de la solution vers l'électrode.

⑧ Le rendement faradique inférieur à 100% vient du fait qu'une partie des e^- débités par le générateur est utilisée par le processus $H^+ \rightarrow H_2$ non souhaité. Il faut réduire la tension délivrée pour éviter d'atteindre à la cathode, le potentiel entraînant la réduction de l'eau.

2 - ALUMINIUM EN CHIMIE ORGANIQUE.

① Catalyseur : espèce participant à 1 transformation et permettant de l'accélérer. Régénérée, elle n'apparaît pas dans le bilan.

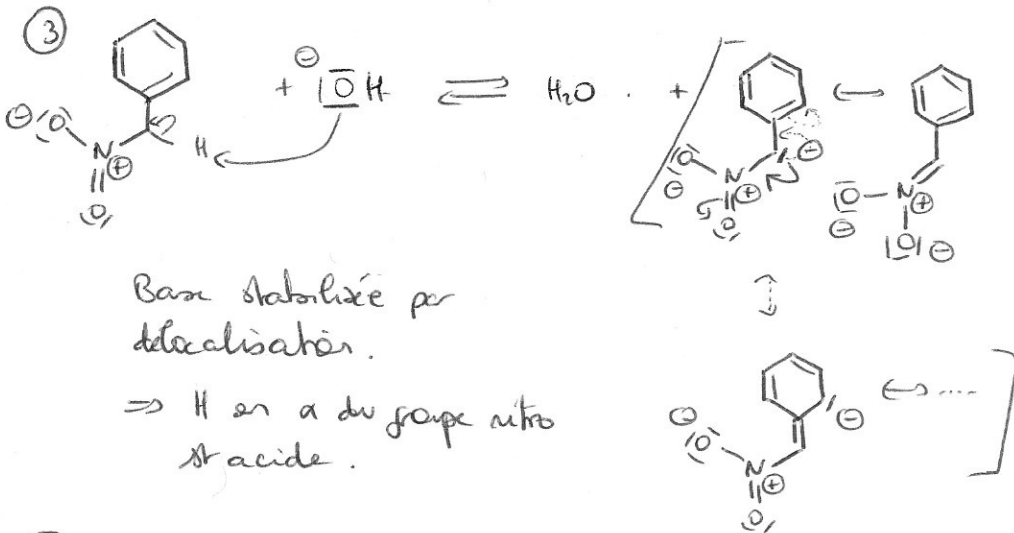
Hétérogène : le catalyseur, généralement solide, n'appartient pas à la même phase que le milieu réactionnel (liquide ou gaz généralement)



(a) modélise une déshydratation.

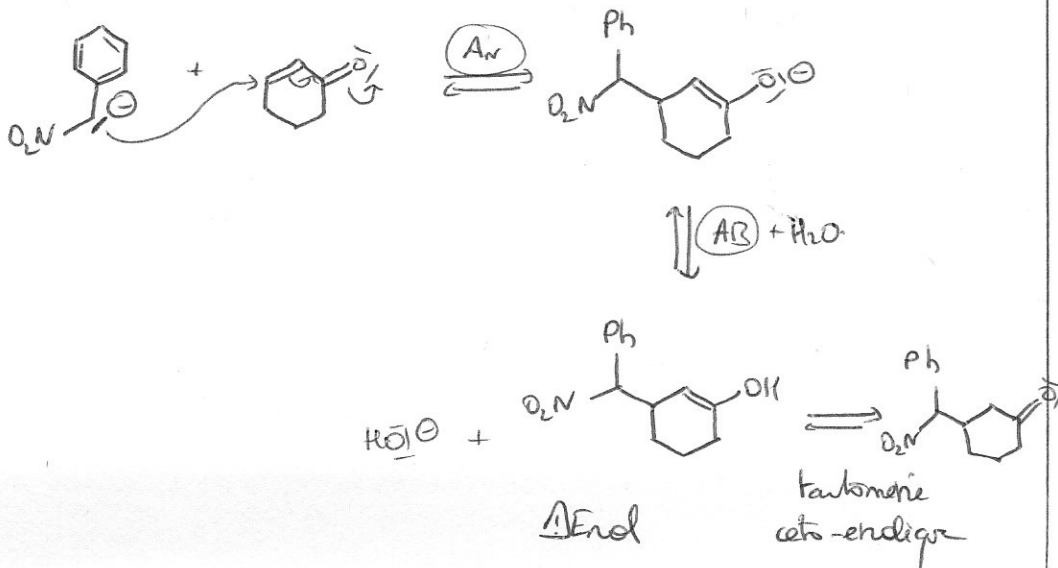
(b) et une oxydation.

⚠ Eq° de R° doit être ajustée : charge et atomes.



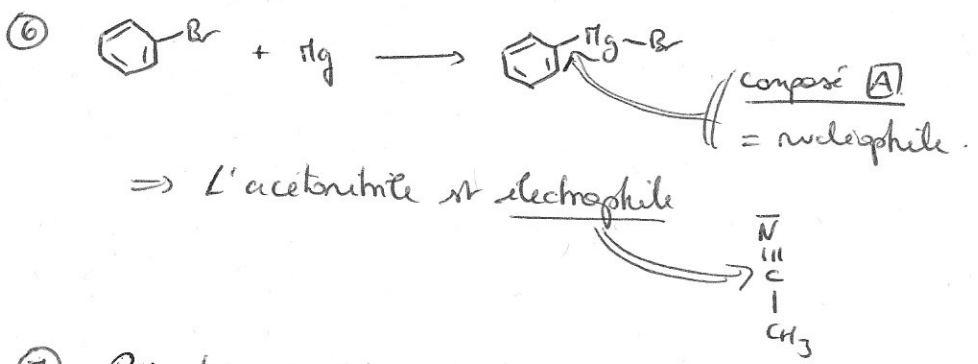
Proton acide : il faut généralement éviter la stabilisation par délocalisation de la base conjuguée.

④ Après déprotonation en α du groupe nitro ; addition sur l' α -énone :



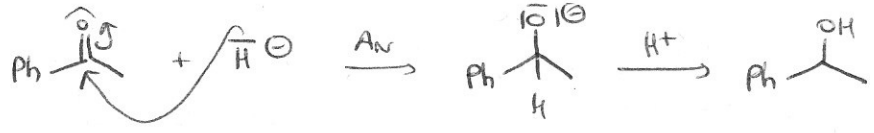
⚠ Tautomérie ceto-enolique est surtout à expliquer que le groupe enol se transforme en cétone. (favorable dans ce sens, mais défavorable par l'obtention de l'énol)

- ⑤ - le catalyseur solide est facilement récupéré en fin de réaction, et peut être réutilisé.
- Aucun atome n'est perdu au cours de la transformation
⇒ Bonne économie d'atomes.
- Pas de solvant ⇒ pas de déchet ici non plus.
- Chauffage inexistant ⇒ économie d'énergie

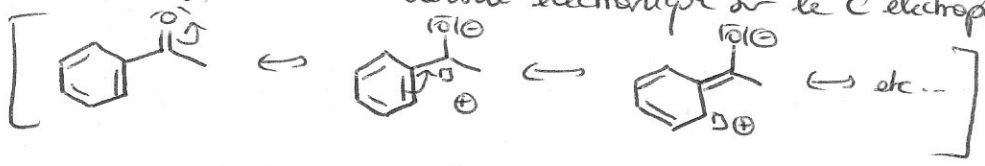


Nucléophile carboné avec électrophile carboné
⇒ cracher liaisons C

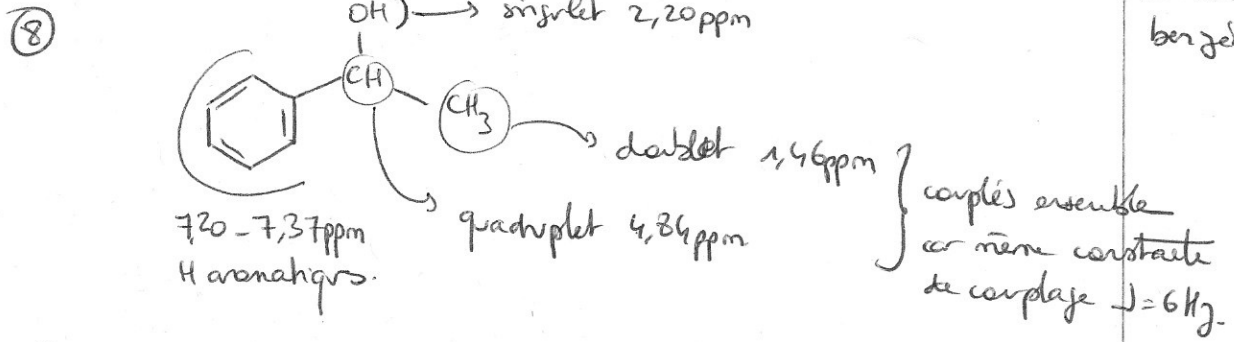
⑦ Réduction de (2) en (3) par mécanisme d'Av.



le réactif n'est pas un bon électrophile par que NaBH4 puisse le réduire. En effet, la conjugaison avec le cycle aromatique tend à augmenter la densité électronique sur le C électrophile.



Preuve la donation de π par effet mésomère de la part du cycle benzénique.



⑨ Réactif (2) : bande C=O à 1700cm⁻¹ ⇒ disparaît

Produit (3) : bande O-H à 3300cm⁻¹ ⇒ apparaît.

Suivi temporel par étude de l'évolution des bandes d'absorption à 1700 et à 3300cm⁻¹.

⑩ LiAlH4 est une base très forte. Sa réaction avec l'eau (ou tous les composés à H acide) risque d'être violente et très exothermique.

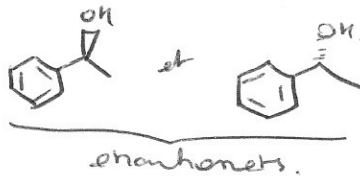
⇒ nécessité de la détruire avant le lavage de la phase org avec une phase aqueuse.

(11) Extraction avec l'éther diéthylique permet de récupérer dans la phase aqueuse, les molécules (organiques) du produit.

(12) L'activité optique est mesurée à l'aide d'un polarimètre.

(3) est obtenu sous la forme de 2 énantiomères : ceux-ci ne sont séparables que si on utilise 1 réactif chiral par pour transformer ce mélange, en mélange de diastéréoisomères.

(13) (3) est obtenu sous 2 formes :



Le mélange est racémique puisque les 2 faces du carbonylé (2) sont d'accès équivalent.

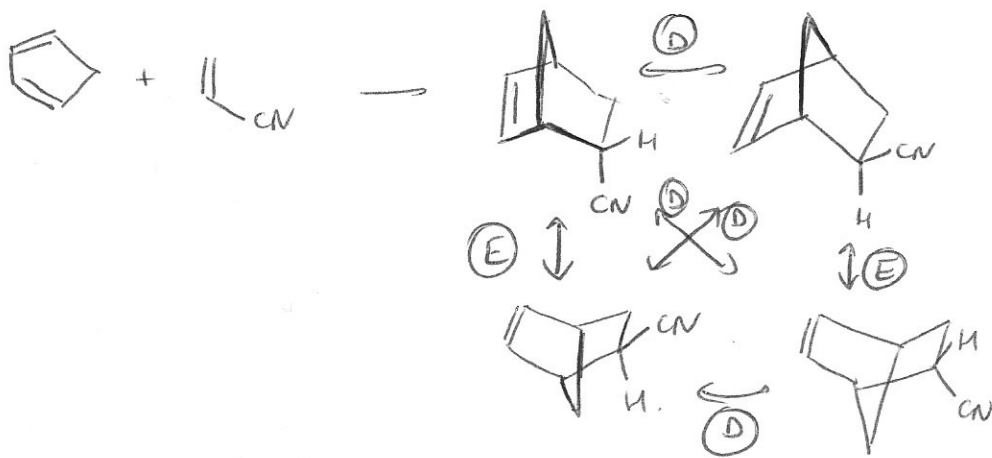
$$ee = \left| \frac{\%R - \%S}{\%R + \%S} \right| = 0.$$

(14) En présence d'un réducteur chiral, on constate une stéréosélectivité.

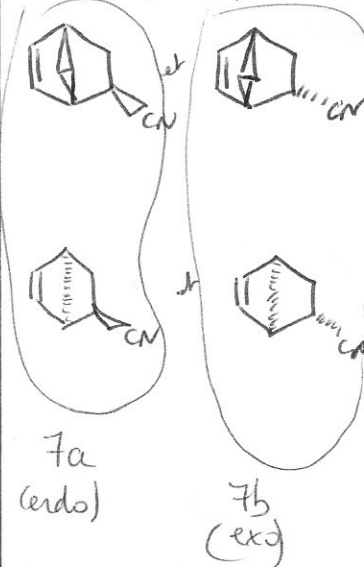
$$ee = \left| \frac{98 - 2}{98 + 2} \right| = 96\%$$

(15) Réaction de Diels-Alder.

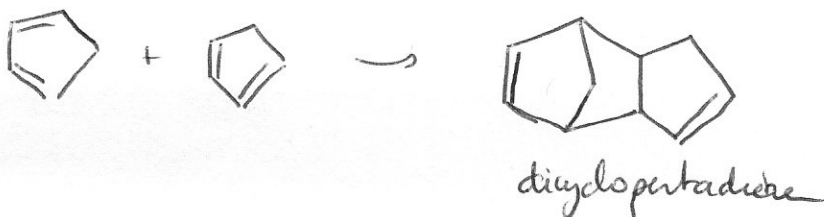
obtention de 4 diastéréoisomères chiraux



ou en topologique :



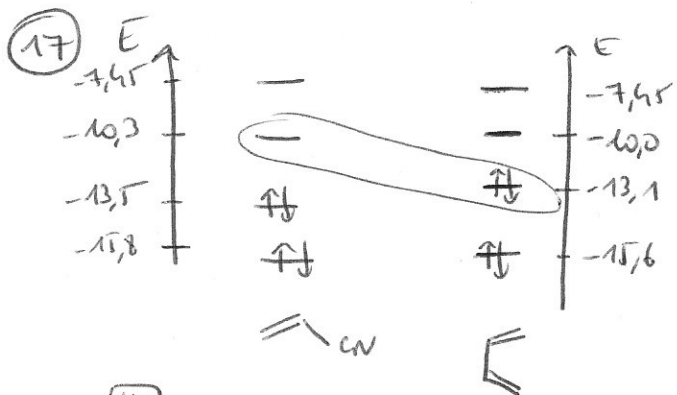
(16) Le cyclopentadiène peut réagir sur lui-même selon une réaction de Diels-Alder :



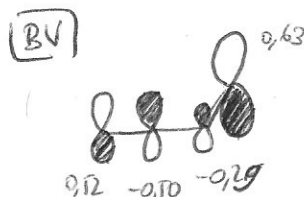
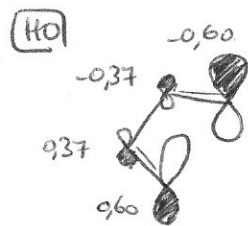
la réaction de Diels-Alder est exothermique, un chauffage permet de la réaliser en sens inverse (relation de Van't Hoff)

Avec une distillation fractionnée, le composé le plus volatil du mélange (cyclopentadiène et dicyclopentadiène) peut être isolé.
 le + volatil \Rightarrow isolable.

Van't Hoff
 $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{1}{K^\circ} \frac{dK^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$
 ici, $\Delta_r H^\circ < 0$
 Si $dT > 0$, $dK^\circ < 0$.

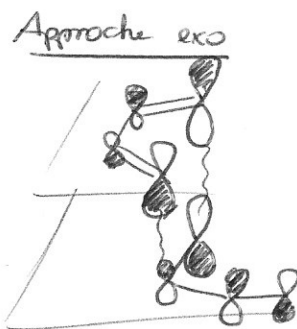
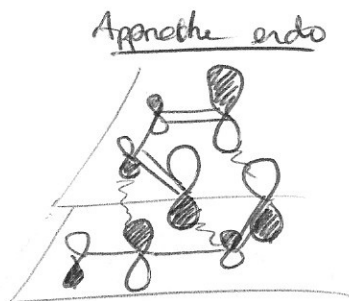


Intraaction frontalière prédominante =
 HO de $\text{C}=\text{C}$ avec BV de $\text{C}=\text{C}$.



(18) Cette question vise à retrouver la règle de l'endo:
 En utilisant les 2 orbitals précédents ΔE_{eff} est identique.
 En revanche, 2 approches sont possibles et modifient leur recouvrement.

= Règle de l'endo

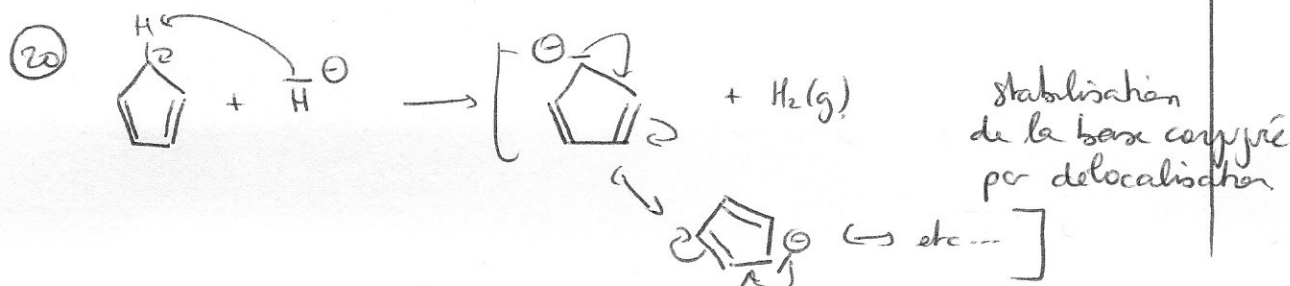


\Rightarrow Composés endo majoritaires.

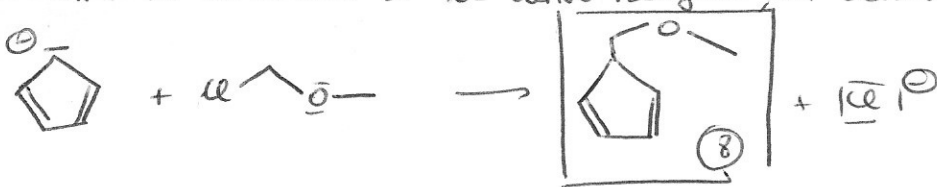
(19) La BV de $\text{C}=\text{C}$ est abaissée et se rapproche de la HO du diène.

= Règle d'Alder

\Rightarrow [Écart HO-BV diminue \Rightarrow interaction augmente]



(21) Per S_N de carbonien sur le dérivé halogéné, on obtient (2):

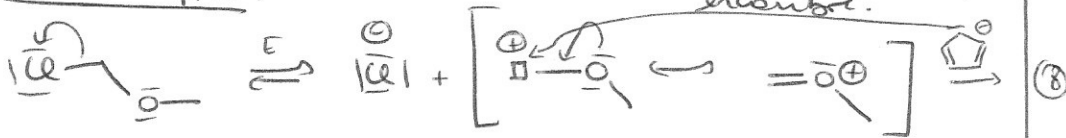


(22) Mécanisme S_N2 :



⊕ + X^- possible car accès au site électrophile dégagé; même si le nucléophile s'relève un encombre.

Mécanisme S_N1 :



S_N1 possible car carbocation stabilisé par délocalisation électronique.

(23) $v_{SN2} = k [Cyclopentadienyl^-] [R-X]$ (une seule étape élémentaire)

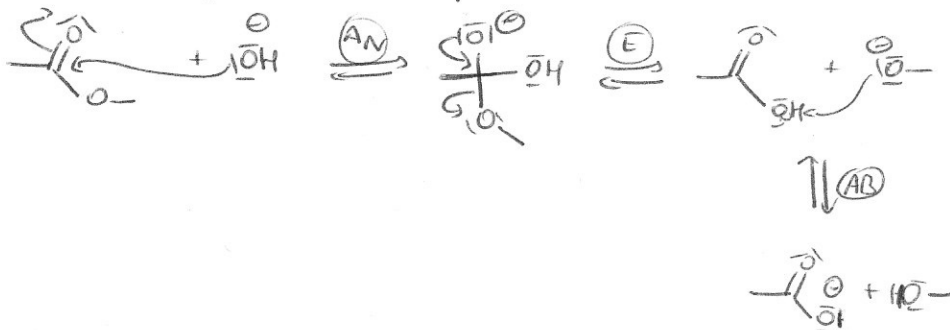
$v_{SN1} = k [R-X]$ (étape 1 cinétiquement déterminante).

or $v = - \frac{d[R-X]}{dt} \Rightarrow [R-X] = [R-X]_0 e^{-kt}$

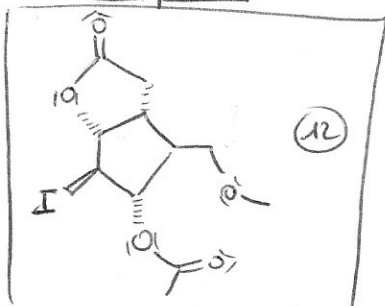
et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

L'étape 2 de la S_N1 est bimoléculaire; ce n'est donc pas l'ECR, sinon le mécanisme se nommerait S_N2 .

(24) l'ester se transforme en acide carboxylique: il s'agit d'une hydrolyse basique d'ester (saponification).

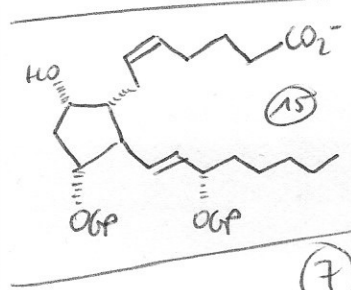
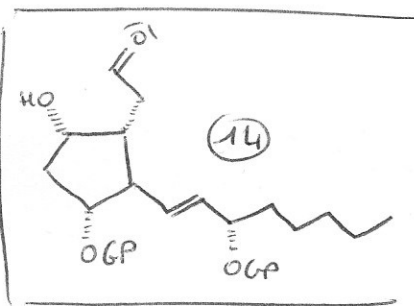


(25) Il y a stérification au moyen d'un anhydride d'acide:



(26) le groupe hemi-acetal se hydrolyse

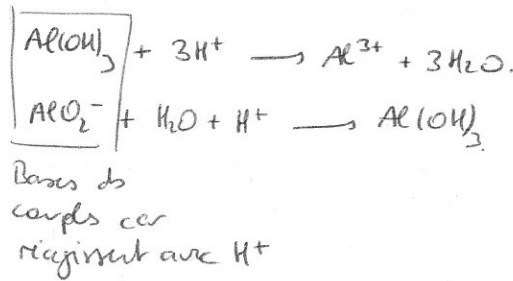
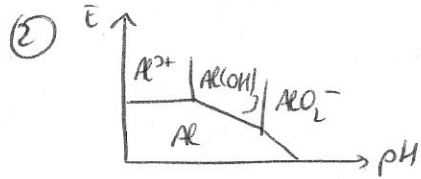
(27) Recherches de Wittig.



3 - CORROSION D'ALLIAGES UTILISES EN AVIATION

I/ Analyse chimique

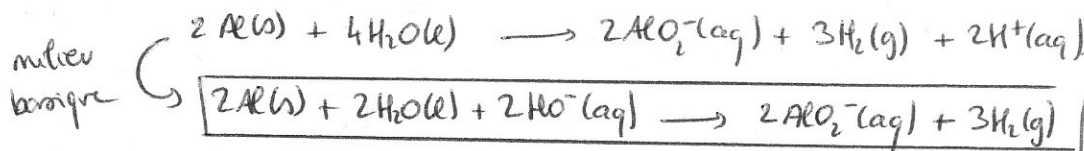
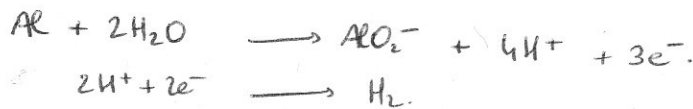
① Parité \Rightarrow augmentation surface \Rightarrow vitesse plus grande.



△ Justification "horizontal"
il faut montrer que
les potentiels sont
arrivés par 1 eq°
acido-basique.

③ A 8 mol l^{-1} , le pH est très basique.
Les domaines de l'eau et de l'aluminium sont disjointes,
mais celui de cuivre présente une partie commune avec celui
de l'eau.

\Rightarrow // Al réagit avec l'eau basique, il devient AlO_2^- .
Cu ne réagit pas avec l'eau: il reste solide.



Je préfère écrire les 1/2
eq° en milieu acide
puis passer en milieu
basique au niveau de
1 eq° de réaction finale.

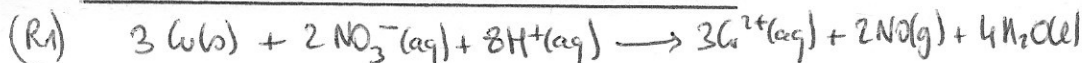
④ En milieu neutre, Al serait oxydé en Al(OH)_3 qui est 1 solide.
En aurait donc un mélange de 2 solides, Cu(s) et Al(OH)_3 ,
difficiles à séparer.

Ici, en forme $\text{AlO}_2^-(\text{aq})$ qui est en phase aqueuse.

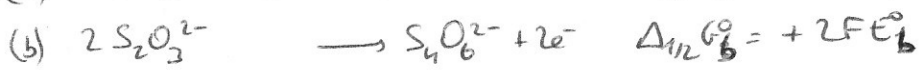
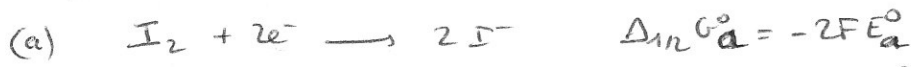
⑤ L'ébullition est le signe d'une augmentation de température.
On augmente ici la vitesse de réaction quand les réactifs
deviennent moins abondants à la fin de la transformation.

$$v = k(T) \prod [\text{réactifs}]^{\alpha_i}$$

\nearrow
fonction croissante
de la t° .
ce terme tend à diminuer car
for et à mesure que les réactifs
disparaissent.



⑦ L'équation (R3) est une combinaison linéaire de 2 demi-ég.



(R3) = (a) + (b) $\xrightarrow{\text{loi de Hess}} \Delta_r G^\circ = \Delta_{1/2} G_a^\circ + \Delta_{1/2} G_b^\circ$

$-RT \ln K^\circ = -2F(E_a^\circ - E_b^\circ)$

$\log K^\circ = \frac{2F}{RT \ln 10} (E_a^\circ - E_b^\circ) = \frac{E_a^\circ - E_b^\circ}{0,03}$

$\Rightarrow K_{(R3)}^\circ = 10^{18} \gg 1$ processus extrêmement favorable.

⑧ A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques de l'équation (R3):

$n_{I_2} \text{ à hhr} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}} (0 \rightarrow eq)}{2}$

ou $n_{I_2} \text{ formé par (R2)} = \frac{1}{2} n_{Cu^{2+}}$

et $n_{Cu^{2+}} \text{ formé par (R1)} = n_{Cu} \text{ à hhr}$

$n_{Cu} = n_{S_2O_3^{2-}} (0 \rightarrow eq)$

$n_{Cu} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$\Rightarrow \text{masse } m_{Cu} = 0,040 \text{ g.}$

Il y a 0,040g de cuivre dans 1,0g d'alliage $\Rightarrow \% Cu = 4\%$

⑨ Répéter de htraça permettrait de diminuer l'incertitude.

II/ Modélisation de la corrosion.

⑩ loi de Hess: $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -1700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \Rightarrow \text{exothermique}$

⑪ Définir: $\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_{mi}^\circ = -310,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \Rightarrow R^\circ \text{ tend à diminuer désordre (qté sig ↓)}$

⑫ Définir: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -1607 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \Rightarrow K^\circ > 1 \Rightarrow \text{sens direct favorable.}$

⑬ l'air ambiant peut être modélisé par $\begin{cases} P_{O_2} = 0,2 \text{ bar} \\ T = 298 \text{ K.} \end{cases}$

Dans ces conditions, $Q_r = \frac{a(Al_2O_3)}{(a_{Al})^2 (a_{O_2})^{3/2}} = \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}}\right)^{3/2} = 11,2.$

$A = RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_r}\right) = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q_r = 160,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

\Rightarrow le système évolue en sens direct: $Al_2O_3(s)$ se forme à la surface de l'aluminium.

⑭ R° exothermique: d'après relation de Van't Hoff, $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$

Une augmentation de T diminue $K^\circ \Rightarrow R^\circ$ + favorable à basse température.

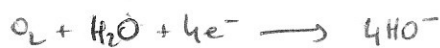
⑮ $Q_r = \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{P^\circ}{x_{O_2} P}\right)^{3/2} = \left(\frac{n_{O_2} P^\circ}{n_{O_2} P}\right)^{3/2}$: si $P \uparrow$, $Q_r < 0 \Rightarrow$ tend à déplacer le système dans le sens direct.

14) Processus spontané

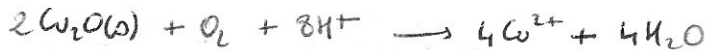
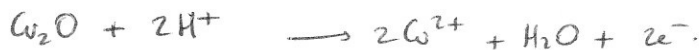
Anode = Al



Cathode = Cu



15) Processus redox:



$$16) Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^4 (\text{O}^-)^5}{[\text{O}_2] [\text{H}^+]^8}$$

L'acidification du milieu augmente $[\text{H}^+]$, donc diminue Q_r .
Ceci entraîne que Q_r peut passer sous $K^0 \Rightarrow$ évolution en sens direct.

17) Le bain comprend maintenant des ions Cu^{2+} et met à jour l'aluminium.
Il existe un processus spontané à la surface de l'aluminium.

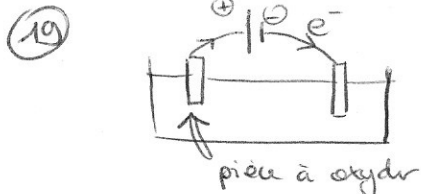


du cuivre solide se dépose sur Al.

18) Phase (a): oxydation de Al ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$)

Phase (b): oxydat de Al en alumine Al_2O_3 : $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$.

Phase (c): la couche d'alumine formée joue de rôle d'isolant (passivation) ce qui annule quasiment tout processus redox.



La pièce en aluminium doit être oxydée en $\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow$ elle doit perdre des e^- .
 \Rightarrow elle doit être branchée au pôle (+).

20) Par $E - E_{\text{ref}} = -0,25 \text{ V}$, $j = 150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Intensité du courant: $I = jS = \frac{Q}{\Delta t}$ ← charge électrique débitée.

or $Q = n_e \cdot F$ avec n_e : qt de matière de électrons ayant circulé.

la formation d'alumine se fait selo: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$.

$$\Rightarrow \frac{n_e}{6} = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \Rightarrow \text{qt d'Al}_2\text{O}_3, n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{j \cdot S \cdot \Delta t}{6F}$$

épaisseur d'alumine: $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} V = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot S \cdot e$ (e = épaisseur)

$$\Rightarrow e = \frac{j \cdot \Delta t}{6F \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{1,5 \times 3600}{6 \times 96485 \times 4.02 \cdot 10^{-2} \times 4.6 \cdot 10^3} = \boxed{23 \mu\text{m}}$$

$$150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} = 150 \cdot 10^{-6} \mu\text{A} \cdot \text{m}^{-2} = 1,5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$