Chimie PC
Marcelin Berthelot

DS 6 – 13 février 2016

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

1 - Nickelage d'une pièce d'acier (CCP PSI 2015)

Données

Constantes physiques universelles

Constante des gaz parfaits : R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
Nombre d'Avogadro : N = $6,022.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante de Faraday: 1 F = $96,5.10^3$ $C.mol^{-1}$

Potentiels d'oxydo-réduction

$E°(H^+/H_2)$ = 0,000 V ; $E°(O_2/H_2O)$ = 1,23 V ; $E°(Ni^{2+}/Ni)$ = - 0,23 V.
On assimilera RT.ln(x)/F à 0,06.log(x).

Masses molaires :

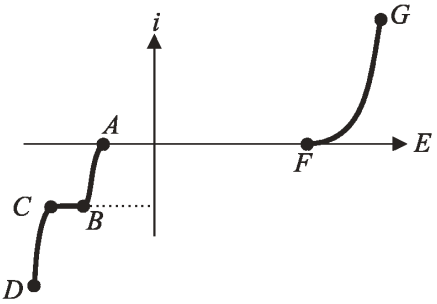
H : 1 $g.mol^{-1}$ - O : 16 $g.mol^{-1}$ - N : 14 $g.mol^{-1}$ - Ni : 58,7 $g.mol^{-1}$

Pièce nickelée

Le nickel est un métal de couleur gris-blanc à reflets jaunes. Sa haute résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la régularité de l'épaisseur des dépôts le font vite adopter dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du nucléaire... L'activité industrielle autour de ce produit est des plus importantes et la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que celle des métaux utilisés dans d'autres procédés de dépôts tels que le zinc, le cuivre ou le chrome.

Le but de l'opération décrite ici est de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+}, SO_4^{2-}), de concentration égale à 1,0 $mol.l^{-1}$ et de pH = 5. L'autre électrode est une électrode de platine. On utilise un générateur de tension délivrant une tension notée *e*. Les ions sulfate sont électroinertes.

1. Identifier les processus rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
2. Faire un schéma de l'électrolyseur en identifiant chacune des électrodes et le sens de branchement du générateur (pôles + et- du générateur à indiquer). On précisera le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
3. D'un point de vue purement thermodynamique, quel est le processus le plus favorable. Par ailleurs, quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée (pressions partielles = 1,0 bar) ?
4. En pratique, pour un courant de 1,8 A, il faut tenir compte des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à 0,6 V et - 0,1 V, ainsi qu'une tension supplémentaire Ur = 0,15 V. Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
5. En considérant le rendement faradique égal à 100 %, quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec un courant de 1,8 A ?
6. En réalité, la masse déposée est de 1,75 g. Quel vaut le rendement faradique réel ?
7. La figure ci-dessous donne l'allure des courbes courant-potentiel obtenues expérimentalement.



a) Reproduire la courbe sur la copie et justifier son allure (processus redox, etc…).
b) Pour améliorer le rendement, préconisez-vous d'augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

2 - Utilisation d'aluminium en chimie organique (Agreg Physique 2015)

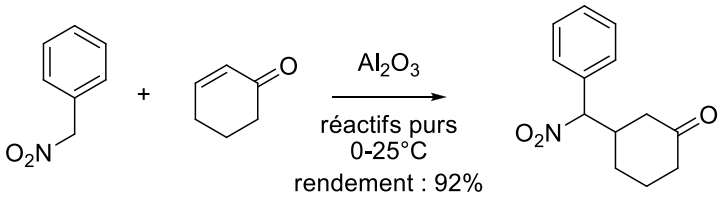
Le sujet s'intéresse à différentes utilisations de l'aluminium en chimie organique.

C.1. L'alumine

L'alumine fait l'objet de nombreuses applications en catalyse hétérogène. À l'échelle industrielle, la transformation de l'éthanol en éthylène (éthène) est effectuée à haute température en présence d'alumine. La sélectivité de la réaction dépend fortement du métal employé puisqu'en présence de cuivre l'éthanol réagit avec le dioxygène de l'air, à haute température, pour produire de l'éthanal et de l'eau.

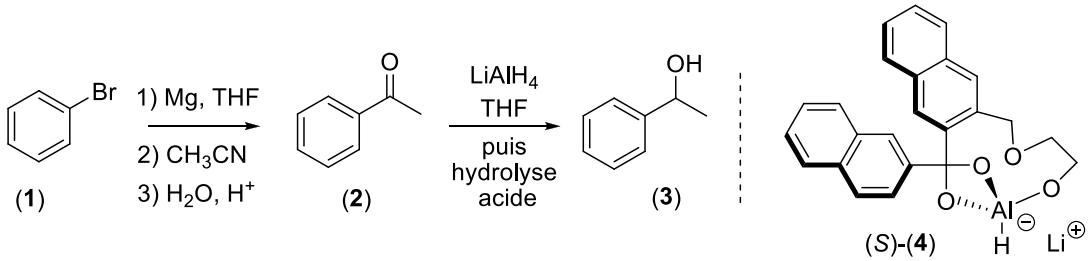
1. Donner la définition d'un catalyseur hétérogène.
2. Écrire les équations modélisant chacune des transformations de l'éthanol à haute température en présence soit d'alumine $Al_2O_3(s)$, soit de cuivre Cu(s) et d'air. Préciser dans chaque cas le type de réaction qui a lieu.

L'alumine basique a également été utilisée pour réaliser avec succès la réaction suivante entre un nitroalcane benzylique et la cyclohexènone à température ambiante :



3. Justifier l'acidité des protons du groupe $-CH_2-$ dans $Ph-CH_2-NO_2$.
4. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction. L'alumine basique pourra être assimilée à l'ion HO^-.
5. Expliquer en quoi ce procédé de synthèse peut être considéré comme durable, c'est-à-dire présentant des avantages du point de vue du respect de l'environnement.

C.2. Les hydrures et les halogénures d'aluminium



6. Indiquer qui joue le rôle d'électrophile et de nucléophile lors de la réaction entre l'acétonitrile CH_3CN et le composé issu de l'action du magnésium sur **(1)**.
7. Donner le nom de la transformation de (**2**) en (**3**). Proposer un mécanisme simplifié pour cette réaction en assimilant le réactif $LiAlH_4$ à un ion hydrure nucléophile. Expliquer pourquoi l'utilisation du réactif habituel, le tétrahydroborate de sodium $NaBH_4$, pour passer de (**2**) à (**3**) est impossible ici.

L'analyse par spectroscopie RMN du proton du composé (**3**) dans $CDCl_3$ réalisée à 200 MHz permet de repérer les signaux suivants : δ (ppm) = 1,46 (doublet, 3H, J = 6,4 Hz) ; 2,20 (singulet, 1H) ; 4,84 (quadruplet, 1H, J = 6,4 Hz) ; 7,20-7,37 (multiplet, 5H).

8. Attribuer les différents signaux aux protons de la structure du produit (**3**) sachant que δ correspond au déplacement chimique et J à la constante de couplage.
9. Indiquer les principales bandes caractéristiques, et les nombre d'ondes associés, que l'on s'attend à observer lors de l'acquisition du spectre infra-rouge (IR) du composé (**2**). Préciser comment l'on pourrait suivre l'avancement de la transformation de (**2**) en (**3**) grâce à la spectroscopie IR.

De façon générale, une réaction avec $LiAlH_4$ dans le THF anhydre se déroule suivant un protocole bien établi. À la fin de la transformation, l'excès potentiel de $LiAlH_4$ est détruit par addition lente d'acétate d'éthyle. On peut ensuite effectuer l'élimination des sels d'aluminium, pour pouvoir récupérer le produit désiré, en suivant les étapes suivantes :

- Addition d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 %
- Puis, extraction du mélange avec de l'éther diéthylique.
- Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, évaporation du solvant sous pression réduite.

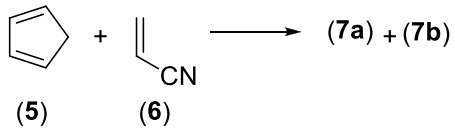
10. Justifier l'importance de la destruction préalable de l'excès de $LiAlH_4$.
11. Indiquer le rôle de l'extraction à l'éther diéthylique.
12. Donner le nom de l'appareil permettant de déterminer l'activité optique d'un échantillon et préciser si le produit (**3**) est optiquement actif. Indiquer s'il est possible de séparer simplement les différents composants du mélange.

La composition d'un mélange de stéréoisomères R et S peut être évalué grâce à l'excès énantiomérique *ee* défini comme suit :

$$ee = \frac{|\%R - \%S|}{\%R + \%S}$$

13. Préciser quels stéréoisomères de (**3**) sont obtenus à l'issue de la séquence qui transforme (**2**) en (**3**), et en quelles proportions. Evaluer l'excès énantiomérique dans ce cas.
14. L'utilisation de l'hydrure d'aluminium chiral (*S*)-(**4**) permet de passer de (**2**) à (**3**) en cinq minutes à température ambiante. Un mélange de composés (*S*)-(**3**) et (*R*)-(**3**) dans les proportions 92:8 est obtenu avec un rendement quantitatif. Evaluer l'excès énantiomérique dans ce second cas. Comment qualifier cette transformation ?

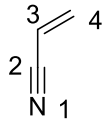
On s'intéresse maintenant à la réaction entre le cyclopentadiène (**5**) et l'acrylonitrile (**6**), qui a lieu à température ambiante :



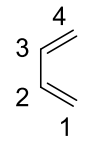
15. Donner le nom de cette réaction. Écrire les structures spatiales des deux mélanges racémiques (**7a**) et (**7b**) formés. Préciser si chacun d'eux est optiquement actif. Indiquer le lien d'isomérie qui existe entre les différents stéréoisomères.
16. Le cyclopentadiène stocké dans un flacon est en fait majoritairement présent sous forme d'une molécule dimère appelée dicyclopentadiène. Donner la structure du dimère et expliquer sa formation. Sachant que la température d'ébullition du cyclopentadiène est de 41 °C et que celle du dicyclopentadiène est de 170 °C à pression atmosphérique, proposer un protocole pour obtenir du cyclopentadiène monomérique.

Les énergies des orbitales moléculaires (OM) π et les coefficients relatifs à la combinaison d'orbitales atomiques $2p_z$ pour chaque atome numéroté i dans chaque OM, obtenus par la méthode de Hückel simple, sont indiqués dans les tableaux ci-dessous. Le cyclopentadiène (**5**) est modélisé par la molécule de butadiène.

Les OM de l'acrylonitrile accueillent 4 électrons, celle du butadiène 4 également.



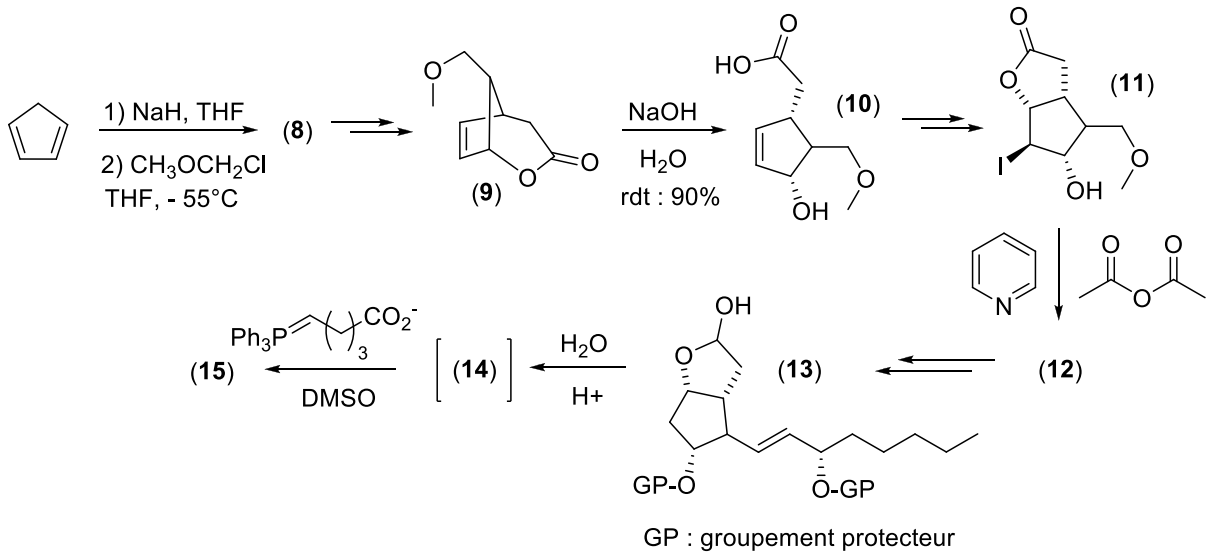
Énergie	N_1	C_2	C_3	C_4
E_1 = - 15,8 eV	0,50	0,60	0,54	0,31
E_2 = - 13,5 eV	0,63	0,20	–0,47	–0,58
E_3 = - 10,3 eV	0,52	–0,50	–0,29	0,63
E_4 = - 7,45 eV	0,29	–0,59	0,64	–0,41



Énergie	C_1	C_2	C_3	C_4
E'_1 = - 15,6 eV	0,37	0,60	0,60	0,37
E'_2 = - 13,1 eV	0,60	0,37	–0,37	–0,60
E'_3 = - 10,0 eV	0,60	–0,37	–0,37	0,60
E'_4 = - 7,45 eV	0,37	–0,60	0,60	–0,37

17. Identifier l'interaction frontalière préférentielle entre les réactifs. Représenter schématiquement la forme de ces deux orbitales frontalières.
18. En admettant que la réaction se déroule sous contrôle frontalier, déterminer, parmi les produits **(7a)** et **(7b)**, lequel est majoritaire. Expliquer de façon précise et à l'aide de schémas clairs.
19. La réaction entre les réactifs (**5**) et (**6**) peut être effectuée en présence de trichlorure d'aluminium, $AlCl_3$. En raison de la complexation de $AlCl_3$ avec l'acrylonitrile (**6**), l'énergie de l'OM E_2 devient -13,9 eV et celle de l'OM E_3 devient - 10,7 eV. Quelle conséquence peut-on prévoir ?

Les réactions étudiées précédemment, faisant intervenir des hydrures et halogénures d'aluminium, en particulier les versions asymétriques, ont été utilisées avec succès dans la synthèse totale de prostaglandines dont un exemple est présenté ci-après. On s'intéresse maintenant à quelques autres étapes de cette séquence.



Le symbole ⟶⟶ signifie que la transformation se fait en plusieurs étapes non détaillées ici.

20. En présence d'hydrure de sodium NaH, le cyclopentadiène est déprotoné. Indiquer quel est le proton concerné et justifier son acidité.
21. Donner la structure du produit (**8**) formé.
22. Écrire les deux mécanismes réactionnels limites S_N2 et S_N1 dans le cas de la formation de (**8**). Discuter du mécanisme limite le plus probable.
23. Indiquer les lois de vitesse correspondant aux deux mécanismes limites S_N2 et S_N1. Dans chaque cas, préciser les ordres partiels et l'ordre global. Pour une loi de vitesse du premier ordre, donner l'expression de la variation de la concentration en réactif en fonction du temps ainsi que l'expression du temps de demi-réaction associé.
24. Indiquer quelle réaction a lieu lors du passage de (**9**) à (**10**). Indiquer son mécanisme.
25. Écrire la structure du composé (**12**). Préciser le nom de la réaction correspondant à cette transformation.
26. Donner le nom du groupe fonctionnel réactif dans le composé (**13**) qui réagit avec l'eau en présence d'une quantité catalytique d'acide. Écrire la structure de l'intermédiaire (**14**).
27. (5/2 uniquement) Donner le nom de la transformation correspondant au passage de (**14**) à (**15**) et indiquer la structure du produit (**15**) formé.

`

3 - Corrosion d'alliages utilisés en aviation (Centrale MP 2015)

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés.
Ce problème s'intéresse d'une part à une méthode physique non destructive permettant de détecter des crevasses à l'intérieur d'une structure métallique et d'autre part, à l'alliage « 2024 » aluminium-cuivre utilisé dans la fabrication des avions.

L'alliage 2024 contient essentiellement de l'aluminium et du cuivre à hauteur d'environ 4%. La structure microscopique d'un tel alliage n'est pas homogène. L'alliage présente une phase majoritaire dite α, dans laquelle les atomes de cuivre sont dispersés au sein d'une matrice d'aluminium. Entre les grains de phase α, on trouve une seconde phase dite β comme le montre la figure 12 :

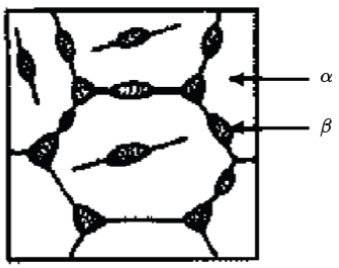


Figure 12 : Vue microscopique de l'alliage 2024

I – Analyse chimique de l'alliage.

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

A) Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse m_0 = 1,0 g est introduite dans un ballon de 250 mL. 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-) à environ 8 mol· L^{-1} sont versés sur l'alliage. Quand le dégagement gazeux de dihydrogène tend à diminuer, le contenu du ballon est porté à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides restées sur le filtre sont rincées, puis placées dans un bécher de 200 mL.

1. Pourquoi utilise-t-on l'alliage sous forme de poudre ?

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à 1,0.10^{-2} mol· L^{-1} sur chaque frontière (figures 2 et 3). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

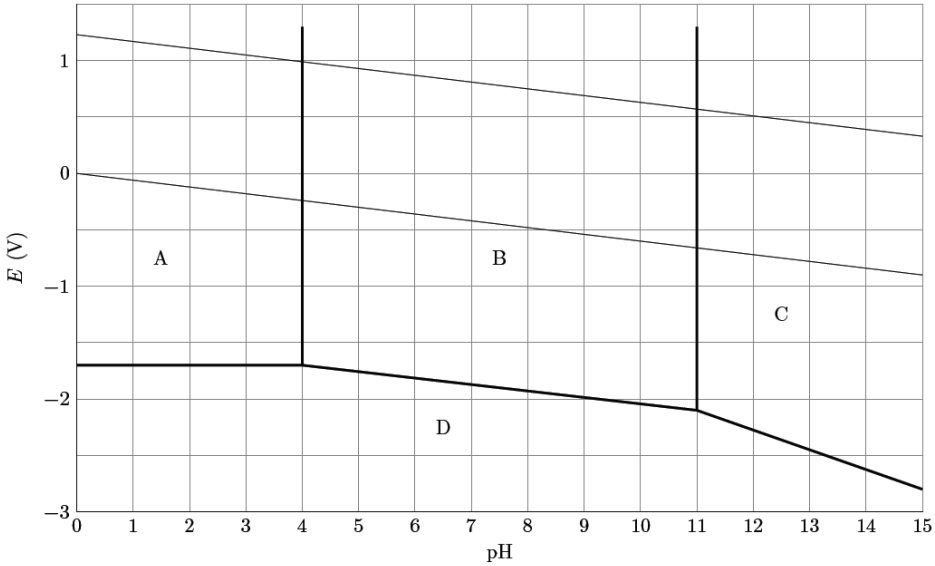


Figure 14 : Diagramme E-pH superposés de l'aluminium et de l'eau.

2. Attribuer un domaine à chacune des espèces suivantes : $Al_{(s)}$, $AlO_2^-{}_{(aq)}$, $Al^{3+}{}_{(aq)}$ et $Al(OH)_{3\ (s)}$.

3. Au moyen des deux diagrammes potentiel-pH, justifier l'utilisation du traitement par la soude pour séparer les éléments aluminium et cuivre. Écrire la (les) équation(s) de réaction modélisant la(les) transformation(s) qui a(ont) lieu au cours de cette phase.

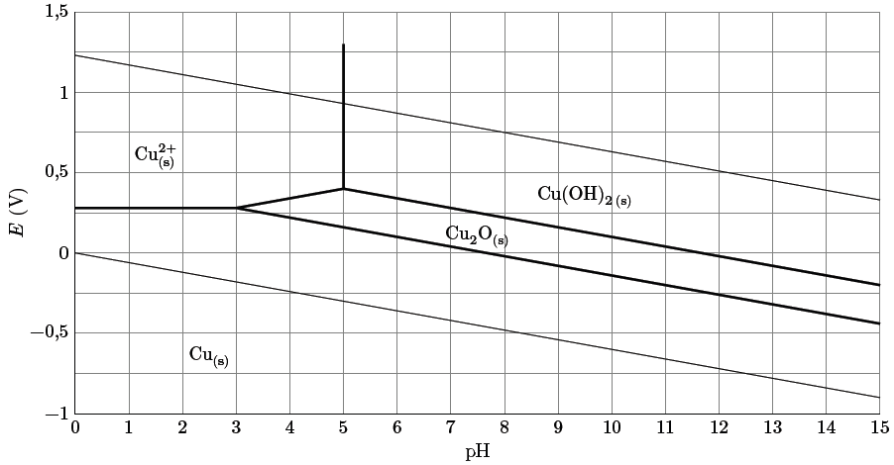


Figure 15 : Diagramme E-pH superposés du cuivre et de l'eau.

4. Pourquoi est-il judicieux de travailler en milieu très basique plutôt que neutre ?

5. Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?

B) Deuxième phase : Dissolution du cuivre

Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissout au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.

6. Écrire l'équation de réaction (R1) modélisant la dissolution du cuivre Cu(s) en présence d'acide nitrique.

C) Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium (K^+, I^-), la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2. Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) à $C_1 = 5{,}0\times10^{-2}$ mol.L^{-1}. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_1 = 12{,}5$mL.

Les équations des réactions supposées totales qui ont lieu pendant cette phase sont :

$$2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 4\ I^-_{(aq)} \leftrightarrows 2\ CuI_{(s)} + I_{2\ (aq)} \qquad (R2)$$

$$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + I_{2}\ (aq) \leftrightarrows S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} \qquad (R3)$$

7. Justifier, par un calcul, le caractère total de la transformation modélisée par (R3).

8. Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.

9. Serait-il utile de répéter une nouvelle fois ce dosage ? Si oui, pourquoi ?

II – Modélisation de la corrosion

L'hétérogénéité de l'alliage 2024 entraîne l'existence de contacts entre des zones riches en aluminium et des zones riches en cuivre. Ceci peut conduire à une corrosion localisée susceptible de créer des micro-cavités au sein de la structure métallique de l'avion. Pour étudier ce phénomène, des chercheurs ont élaboré un matériau modèle, représenté dans la figure 16, formé de deux cylindres concentriques l'un en aluminium et l'autre en cuivre.

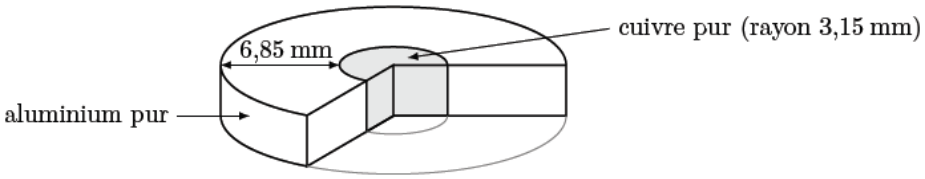


Figure 16 : Coupe du matériau binaire cuivre-aluminium

Après 24 heures d'immersion dans une solution aqueuse adaptée, ce matériau fait apparaître une micro-crevasse, signe d'une dissolution locale de métal, et un dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium (voir figure 17).

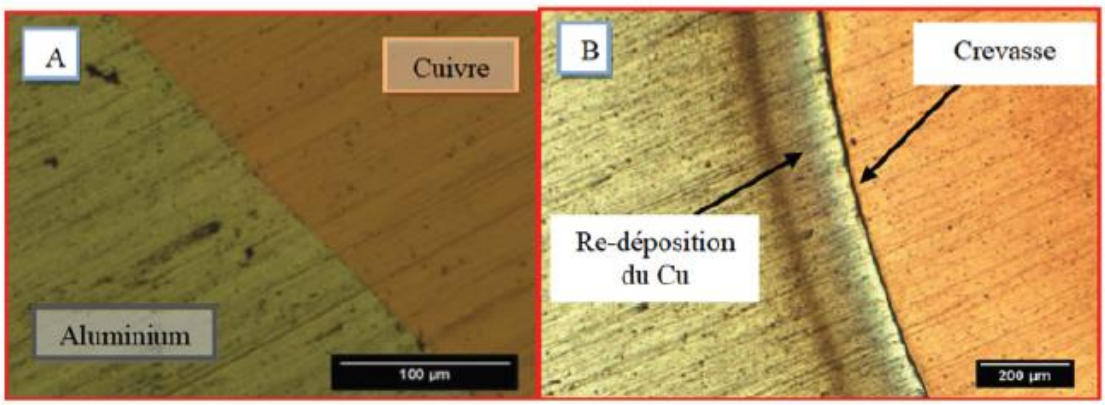


Figure 17 : État du matériau avant (A) et après (B) immersion pendant 24 h

L'objectif de cette sous-partie est de rendre compte d'un mécanisme probable pour ce phénomène. Le mécanisme proposé par les chercheurs a été schématisé dans la figure 18.

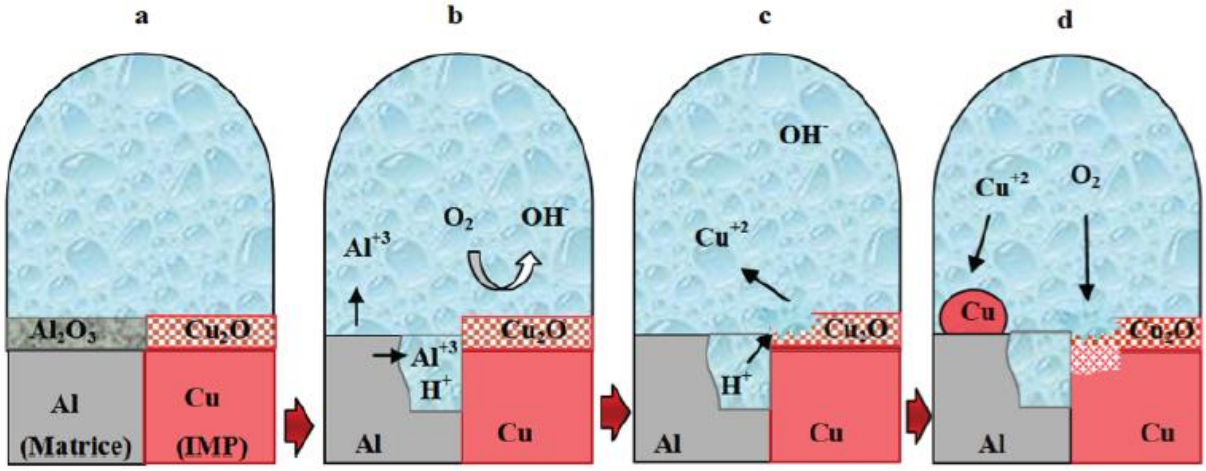


Figure 18 - Mécanisme de corrosion localisée de l'aluminium

A) État de surface des métaux

L'aluminium est susceptible de réagir avec le dioxygène de l'air, ce qui peut être modélisé par l'équation de réaction (R5) :

$$2\ Al_{(s)} + 3/2\ O_{2\ (g)} = Al_2O_{3\ (s)} \quad (R5)$$

L'aluminium solide $Al_{(s)}$ et l'alumine $Al_2O_{3\ (s)}$ sont non miscibles et forment des phases condensées pures.

10. À partir des données numériques figurant à la fin de l'énoncé, déterminer les valeurs, à 298 K, des grandeurs thermodynamiques standard associées à l'équation de réaction (R5) : enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction.

11. Associer un commentaire physique au signe de chacune de ces trois grandeurs.

12. Montrer que la transformation se produit spontanément dans l'air ambiant. Conclure quant à l'état de la surface de l'aluminium.

13. La température et la pression ont-elles un effet sur l'avancement de cette transformation ? Si oui, indiquer et justifier l'effet attendu.

On admet par analogie que la surface du cuivre est recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre(I), Cu_2O.

B) Corrosion galvanique

Les courbes courant-potentiel limitées aux portions mettant en jeu les espèces présentes dans le milieu ($Cu_{(s)}$, $Al_{(s)}$, H_2O et $O_{2(aq)}$) ont été représentées figure 19.

14. Ces courbes permettent-elles de justifier la corrosion de l'aluminium ? Si oui, identifier le métal jouant le rôle d'anode et celui jouant le rôle de cathode.

C) Dissolution de l'oxyde de cuivre(I)

On admet que la formation d'ions Al^{3+} dans la crevasse entraîne une acidification locale du milieu. Par ailleurs, le caractère confiné de la zone empêche toute modération de l'acidification par la migration de bases issues de l'extérieur de la cavité.

15. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu les couples Cu^{2+}/Cu_2O et $O_2(aq)/H_2O$.

16. En déduire que l'acidification locale du milieu rend favorable la formation des ions Cu^{2+}.

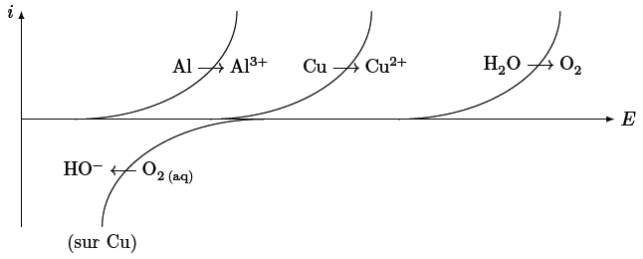


Figure 19 Courbes courant-potentiel

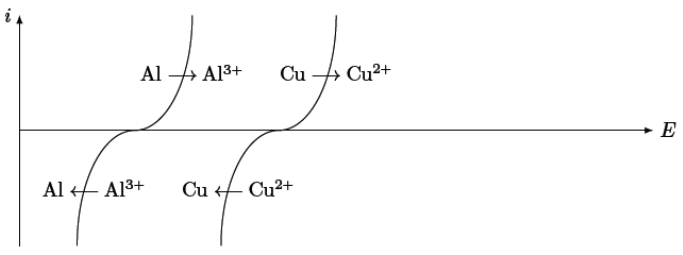


Figure 20 - Courbes courant-potentiel

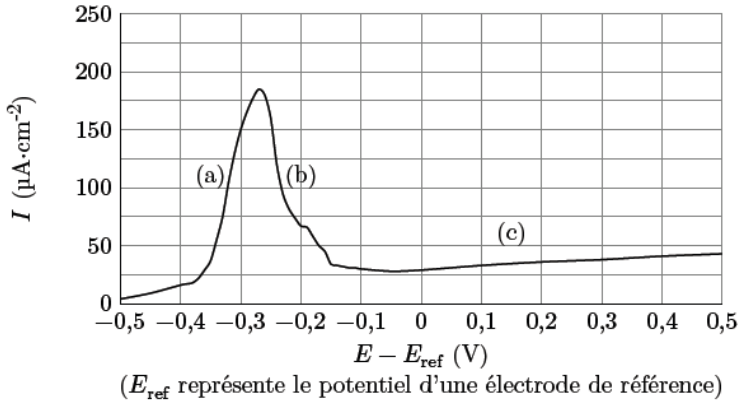
D) Redéposition du cuivre

Les portions de courbes courant-potentiel associées aux espèces présentes sont reproduites figure 20.

17. Justifier le dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium.

E) Protection contre la corrosion

La couche d'alumine Al_2O_3 constitue une barrière naturelle contre la corrosion mais il est d'usage d'augmenter son épaisseur au moyen d'une électrolyse pour en améliorer l'efficacité. La figure 21 reproduit la courbe courant surfacique (I) – potentiel (E) acquise avec une électrode de travail en aluminium plongeant dans une solution conductrice.



(E_{ref} représente le potentiel d'une électrode de référence)

Figure 21 - Courbes courant-potentiel avec une électrode de travail en aluminium

18. Expliquer ce qui se produit à la surface de l'aluminium lors des phases (a) et (b). Proposer une explication au fait que l'intensité reste très faible lors de la phase (c).

19. Lors de l'électrolyse, à quelle borne d'un générateur continu faut-il brancher la pièce en aluminium afin d'augmenter le dépôt d'alumine Al_2O_3 ? Justifier au moyen d'un schéma électrique.

20. En fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à −0,25 V par rapport à l'électrode de référence, déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue au bout d'une heure de fonctionnement.

Données à 298 K.

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire (g·mol^{-1})	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)		143	128

Densité de l'alumine Al_2O_3 : $d = 4$.

Constantes

Constante d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Constante de Faraday $F = 96{,}5 \times 10^{3}$ C·mol^{-1}

Constante des gaz parfaits $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}

Potentiels standard d'oxydoréduction

Couple	Al^{3+}/Al	$H^+/H_{2\,(g)}$	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	I_2/I^-	$NO_3^-/NO_{(g)}$	$O_{2\,(g)}/H_2O$
E° (V)	−1,66	0,00	−0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium(III) $Al(OH)_3$

$$Al(OH)_{3\,(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3\,HO^-_{(aq)} \qquad pK_S = 32$$

Produit ionique de l'eau

$$H_2O_{(l)} = H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \qquad pK_e = 14$$

Données thermodynamiques

	$Al_{(s)}$	$Al_2O_{3\,(s)}$	$O_{2\,(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	0	−1700	0
Entropie molaire standard S°_m (J·K^{-1}·mol^{-1})	27	51	205