

**4B92-52**

*Repère à reporter sur la copie*

**SESSION DE 2007**

**concours interne  
de recrutement de professeurs agrégés  
et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

**section : sciences physiques**

**option : physique et chimie**

Composition avec exercices d'application

**Durée : 5 heures**

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique -, à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n°99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

**NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

(A)

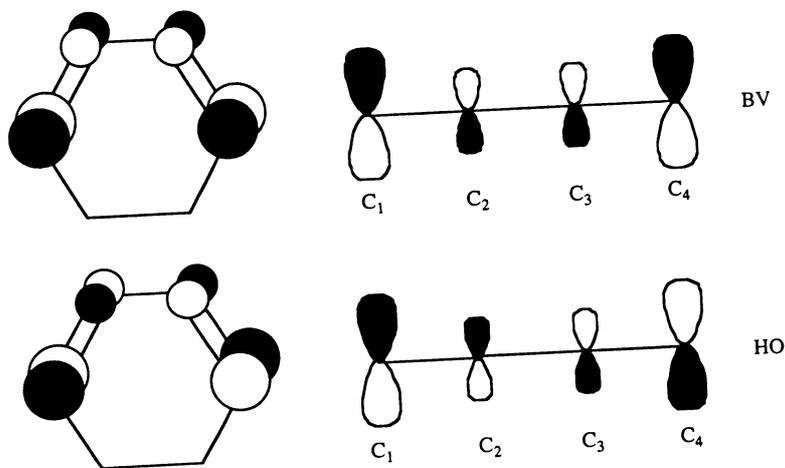
## Données relatives à l'ensemble du sujet

n°atomique : O : 8

Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : O : 16,00    Al : 26,98    Hg : 200,6

Niveaux d'énergie des orbitales atomiques : H (1s) = - 13,6 eV    O (2s) = - 32,4 eV    ;    O (2p) = - 15,9 eV

Représentation des orbitales frontières du cyclohex-1,3-diène :



Transition  $\pi\text{-}\pi^*$  :

- de l'éthène :  $\lambda_{\text{max}} = 165 \text{ nm}$      $\epsilon_{\text{max}} = 16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- du butadiène :  $\lambda_{\text{max}} = 227 \text{ nm}$      $\epsilon_{\text{max}} = 24000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Potentiels standards à 25°C :

couple	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
$E^\circ$ (V)	- 2,37	- 0,44	- 0,25	0,09
couple	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{I}_2 / \text{I}^-$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{ROOH} / \text{ROH}, \text{H}_2\text{O}$
$E^\circ$ (V)	0,34	0,62	1,23	1,7 (à pH = 7)

Grandeurs thermodynamiques relatives à l'aluminium et au dioxygène, à 298 K :

	enthalpie de formation	entropie molaire	température de fusion	enthalpie de fusion
	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$T_F$ (K)	$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Al (s)		28,3	930	10,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 1673,2	50,9	2313	
O <sub>2</sub> (g)		204,9		

**Constantes d'équilibre à 25°C :**

Constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  :  $\text{pK}_a = 9,2$

Produit ionique de l'eau :  $\text{pK}_e = 14$

$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$   $\log\beta_4 = 12,7$

**Constantes :**

On pourra utiliser  $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$  à 25°C

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Nombre de Faraday :  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

A l'exception du problème II dont une partie des questions s'appuie sur les conclusions du problème I, les différents problèmes peuvent être traités de façon indépendante et dans l'ordre qui convient au candidat.

## Etude de quelques processus naturels d'oxydation

Les réactions d'oxydation mises en jeu dans la nature, autour de nous ou dans les milieux vivants revêtent une importance considérable ; ces processus sont en effet à l'origine d'un grand nombre de phénomènes ou d'observations rencontrés au quotidien tels que la corrosion des métaux, l'altération des plastiques, la dégradation des aliments, le vieillissement cellulaire, ou sont encore, comme la photosynthèse et la respiration, indispensables à la vie.

### I. Etude d'un oxydant particulier : le dioxygène

Principal agent oxydant présent à l'état gazeux dans l'atmosphère terrestre ou à l'état dissous dans les eaux, le dioxygène est à l'origine de la définition du mot *oxyder* : « transformer totalement en oxyde ».

#### I.1. Le dioxygène dans l'air et son rôle oxydant.

- I.1.1. Donner la définition chimique actuelle d'une oxydation.
- I.1.2. A quel chimiste français doit-on la première mise en évidence expérimentale de la présence de dioxygène dans l'air ? Situer approximativement l'époque de ses travaux.
- I.1.3. L'expérience de ce chimiste peut être décrite comme suit :

*«122 g de mercure sont placés dans une cornue dont l'extrémité recourbée aboutit à l'intérieur d'une cloche contenant 0,8 L d'air et renversée sur une cuve à mercure. La cornue est mise à chauffer de telle manière à maintenir le mercure en ébullition pendant plusieurs jours. Au bout de 2 jours, la surface du mercure commence à se couvrir de paillettes rouges. Après 12 jours, l'épaisseur de la couche de paillette n'augmentant plus, le chauffage est arrêté. Après refroidissement, les mesures et les observations permettent de dire :*

- *qu'il ne reste plus que 0,66 litre « d'air » sous la cloche,*
- *que dans « l'air » restant, une bougie s'éteint et une souris meurt,*
- *qu'il s'est formé 2,3 g de « rouille de mercure » (paillettes rouges) en surface »*

Proposer une interprétation aussi complète que possible (mais n'excédant pas une demi page environ) des différentes mesures et observations. Le volume molaire des gaz supposés parfaits sera pris égal à 24 L.

- I.1.4. Pour quelle raison ne réaliserait-on pas cette expérience avec des élèves à l'heure actuelle ?
- I.1.5. Décrire une autre expérience simple permettant de mettre en évidence la présence de dioxygène dans l'atmosphère.

#### I.2. Etude de la molécule de dioxygène.

- I.2.1. Donner la structure électronique de valence de l'atome d'oxygène.
- I.2.2. Quel est le nom de la méthode utilisée pour construire les orbitales moléculaires ?

- I.2.3. Etant donnée la différence d'énergie importante entre les niveaux des orbitales atomiques 2s et 2p de l'atome d'oxygène (voir données en en-tête du problème), le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule O<sub>2</sub> est un diagramme non corrélé. Parmi les interactions suivantes : 2s – 2s ; 2s – 2p<sub>z</sub> ; 2p<sub>z</sub> – 2p<sub>z</sub> ; 2p<sub>z</sub> – 2p<sub>x</sub> ; 2p<sub>x</sub> – 2p<sub>x</sub>, préciser celles qu'on ne doit pas envisager pour la construction des orbitales moléculaires en expliquant dans chaque cas pourquoi (l'axe z est pris comme axe de liaison).
- I.2.4. Parmi les interactions précédentes, schématiser celles qui sont possibles et préciser le type d'orbitales moléculaires obtenues.
- I.2.5. Compléter le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène fourni en annexe 1 (à rendre avec la copie). Il est notamment demandé d'y reporter les lignes en pointillé matérialisant les interactions, d'indiquer la nature des orbitales atomiques et des orbitales moléculaires et d'effectuer le remplissage électronique.
- I.2.6. Donner la représentation de Lewis de la molécule O<sub>2</sub> qui permet de respecter la règle de l'octet et conclure quant à la validité de cette représentation par rapport aux informations fournies par le diagramme des orbitales moléculaires.

## II. Espèces réactives du dioxygène.

Directement issues de la molécule de dioxygène, diverses espèces réactives (telles que le dioxygène singulet et l'anion superoxyde), sont normalement produites à dose raisonnable et contrôlée par les organismes vivants. Ces espèces et les radicaux libres qu'ils génèrent (radical hydroxyle par exemple), bien qu'indispensables à la vie, sont aussi responsables, en cas de production excessive, de la majorité des dégradations touchant les biomolécules (oxydation des lipides, des protéines, de l'ADN). Cette surproduction est appelée « stress oxydant ».

Outre leur implication dans les milieux vivants, les espèces réactives du dioxygène (l'ozone notamment) sont également à l'origine de la dégradation des matériaux plastiques.

Remarque : certaines questions posées (exercices II.1 et II.3) sont relatives au diagramme des orbitales moléculaires précédemment représenté.

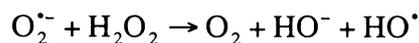
### II.1. L'anion superoxyde.

- II.1.1. Donner la configuration électronique de l'anion superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> ; cette espèce est quelques fois notée O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Justifier cette écriture.
- II.1.2. La distance interatomique de l'anion superoxyde est-elle plus petite ou plus grande que celle de la molécule de dioxygène ? Justifier.
- II.1.3. Dans les milieux vivants, une enzyme (la superoxyde dismutase), catalyse la transformation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène. La réaction mise en jeu est une réaction de dismutation et conduit simultanément à la formation de dioxygène. Ecrire les deux demi - équations redox ainsi que le bilan de la réaction. Expliquer le terme « dismutation » en déterminant les degrés d'oxydation de l'élément oxygène dans les différentes espèces mises en jeu.

### II.2. Le radical hydroxyle.

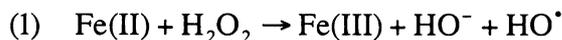
- II.2.1. Représenter le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (en précisant le remplissage électronique) du radical hydroxyle HO<sup>•</sup> et relier ce diagramme à sa représentation de Lewis.

II.2.2. L'un des modes de formation de ce radical extrêmement réactif impliquerait la réaction :



La littérature reporte de nombreux commentaires au sujet de cette réaction fortement controversée. On peut notamment relever la phrase suivante : « la réaction n'est pas favorable thermodynamiquement et doit donc être catalysée pour pouvoir avoir lieu ». Commenter cette remarque.

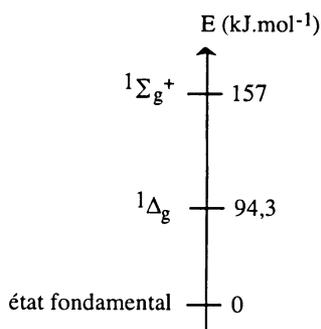
II.2.3. La possibilité d'une catalyse par les complexes du fer (II) selon le mécanisme suivant est également proposée :



Quel élément dans ce mécanisme permet de suggérer l'effet catalytique des ions fer (II) ? De quel commentaire supplémentaire faudrait-il l'accompagner pour pouvoir dire qu'il y a effectivement catalyse ?

### II.3. Le dioxygène singulet.

La molécule de dioxygène possède deux états électroniques excités notés  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$  dont les niveaux d'énergie par rapport à l'état fondamental sont représentés ci-dessous.



On rappelle que la multiplicité de spin est donnée par  $a = 2S + 1$  où S représente le spin total

- II.3.1. L'état fondamental de la molécule de dioxygène est un état triplet. En utilisant le diagramme des orbitales moléculaires représenté en annexe 1, justifier cette assertion et préciser la règle de remplissage électronique qui conduit à cet état triplet. Cet état est-il diamagnétique ou paramagnétique ?
- II.3.2. A quoi correspondent les deux états excités  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$  ? Quelle est leur multiplicité de spin ? On précise que dans l'état  $^1\Sigma_g^+$  les deux électrons sont dans des orbitales différentes.
- II.3.3. L'état  $^1\Delta_g$  a une durée de vie suffisante pour participer à des réactions photosensibilisées impliquées notamment dans les processus biologiques. Sa structure électronique explique par ailleurs un comportement diénophile dans des réactions de cyclo-additions [4 + 2]. Ecrire la réaction entre le dioxygène dans un état  $^1\Delta_g$  et le cyclohex-1,3-diène. A quelle réaction cette réaction s'apparente-t-elle ?
- II.3.4. Représenter les orbitales « plus haute occupée » (HO) et « plus basse vacante » (BV) du dioxygène dans l'état  $^1\Delta_g$ . Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, laquelle de ces orbitales

peut interagir avec le cyclohex-1,3-diène au cours de la cyclo-addition évoquée plus haut ?  
Représenter cette interaction frontalière.

## II.4. L'ozone.

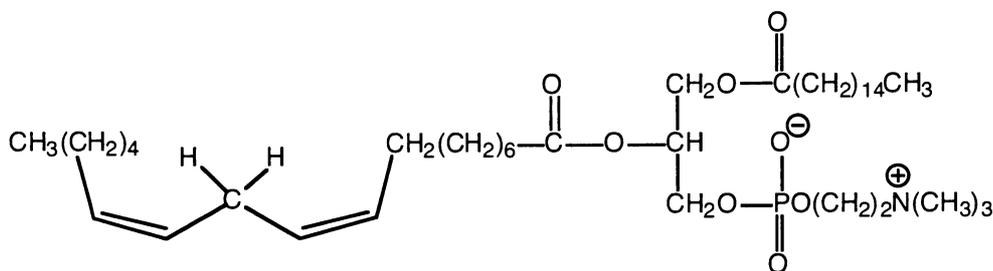
L'ozone fait partie des polluants présents à basse altitude et responsables de la dégradation oxydante des polymères insaturés tels que le polybutadiène.

- II.4.1. Donner la structure de Lewis de la molécule d'ozone  $O_3$  et préciser ses formules mésomères.
- II.4.2. Déterminer la géométrie de la molécule d'ozone en nommant et en explicitant la méthode employée.
- II.4.3. Représenter l'orientation du moment dipolaire de la molécule d'ozone.
- II.4.4. Ecrire l'équation de polyaddition 1 – 4 du butadiène conduisant au polybutadiène.
- II.4.5. Comment l'ozone peut-il dégrader le polybutadiène ? Préciser le nom de la réaction et la nature des produits formés.

## III. Etude de l'hydroperoxydation des lipides insaturés.

Les lipides sont des corps gras d'origine animale ou végétale. Certains lipides tels que le phosphoglycéride noté **A** dont la formule est donnée ci-dessous, font partie des éléments constitutifs des membranes cellulaires et pour cette raison sont retrouvés dans toutes les matières premières de produits alimentaires.

Leur oxydation par des processus le plus souvent spontanés (autoxydation) conduit, via une réaction en chaîne, à la formation d'hydroperoxydes, composés particulièrement instables qui se décomposent eux mêmes en une multitude de composés volatils comme des aldéhydes et des cétones. Ces dégradations sont entre autres à l'origine de la modification des arômes alimentaires (goût rance).



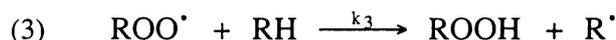
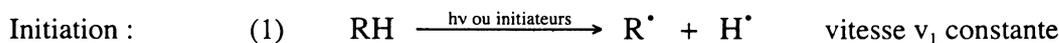
**A**

### III.1. A propos du phosphoglycéride **A**.

- III.1.1. En vous basant sur la molécule de phosphoglycéride **A**, expliquer ce qu'est une molécule amphiphile.
- III.1.2. Les propriétés amphiphiles des phospholipides sont mises à profit dans la formation des membranes cellulaires constituées d'une bicouche lipidique séparant deux milieux aqueux. Représenter schématiquement l'organisation des molécules dans la bicouche lipidique.
- III.1.3. Les propriétés amphiphiles expliquent également la formation des micelles en solution aqueuse. Citer une utilisation courante de la formation de micelles.
- III.1.4. **A** fait partie des lipides dits « saponifiables ». Ecrire l'équation de la réaction de saponification d'un ester dans le cas général et décrire succinctement les conditions expérimentales. Donner la formule des 4 composés formés par traitement de **A** dans les conditions d'une saponification.

### III.2. Etude cinétique de l'hydroperoxydation.

L'hydroperoxydation de la chaîne grasse insaturée issue du lipide **A** (symbolisée RH) par un mécanisme d'autoxydation a lieu selon une réaction en chaîne dont l'étude a conduit au mécanisme reporté ci-dessous. La phase d'initiation résulte d'un processus global complexe qui dépend des conditions d'étude (photo ou thermo excitation, présence d'initiateurs de radicaux ou d'espèces réactives de l'oxygène...). Elle sera traitée dans la suite comme une réaction unique (1) évoluant à la vitesse constante  $v_1$ .



III.2.1. L'un des modes d'initiation met en jeu la réaction suivante :  $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ .

L'autoxydation est dans ces conditions un processus auto-catalytique. Expliquer pourquoi.

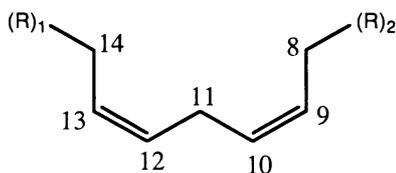
III.2.2. Ecrire le bilan macroscopique de la réaction d'hydroperoxydation.

III.2.3. L'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) peut être appliquée aux intermédiaires réactionnels de cette étude. Dire ce qu'est un intermédiaire réactionnel et préciser ceux que l'on doit considérer ici. Donner l'expression de leurs vitesses d'apparition dans le milieu en fonction de  $v_1$  et des différentes constantes de vitesse dans le cadre de l'AEQS.

III.2.4. Etablir l'expression de la vitesse d'autoxydation (définie comme étant la vitesse de disparition de la chaîne grasse RH). Montrer que la réaction est du premier ordre en RH et ne dépend pas de la concentration en dioxygène lorsque la vitesse  $v_1$  est négligeable devant les autres processus.

### III.3. Etude structurale de l'hydroperoxydation.

Dans cette partie, la chaîne grasse insaturée issue de **A** sera symbolisée de la façon suivante :



III.3.1. La première étape de l'hydroperoxydation selon le mécanisme d'autoxydation décrit au paragraphe III.2. implique la formation d'un carboradical  $\text{R}^\bullet$  par rupture homolytique d'une liaison C-H de la chaîne grasse selon  $\text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}^\bullet$ . Parmi les atomes d'hydrogène portés par les carbones 9 à 13, indiquer, en le justifiant, celui qui sera préférentiellement arraché au cours de cette étape. En déduire la formule topologique de l'hydroperoxyde que l'on s'attend à former.

III.3.2. En réalité, l'autoxydation conduit majoritairement à deux autres hydroperoxydes régioisomères qui peuvent être distingués du précédent par spectrophotométrie UV-visible avec apparition d'une bande d'absorption à 235 nm. Commenter l'évolution des caractéristiques UV-visibles lorsqu'on passe de l'éthène au butadiène (voir les données). Qu'indique la bande à 235 nm observée ici ? En déduire la formule topologique des deux hydroperoxydes majoritaires. Expliquer leur formation et justifier qu'ils soient obtenus majoritairement.

III.3.3. En présence de photosensibilisateurs, un autre mécanisme d'hydroperoxydation peut se produire. Ce mécanisme met en jeu le dioxygène singulet  $^1\text{O}_2$  qui réagit directement sur les acides gras insaturés via un mécanisme concerté à 6 centres. Quatre hydroperoxydes régioisomères sont obtenus dans ces conditions. Proposer un mécanisme pour cette réaction. Donner la formule topologique des quatre régioisomères obtenus.

### III.4. Détermination de l'état d'oxydation d'une huile alimentaire.

L'état d'avancement oxydatif d'une huile peut être évalué par la mesure des produits d'oxydation primaires (les hydroperoxydes) et secondaires (principalement des aldéhydes formés par décomposition des hydroperoxydes).

On définit l'*indice peroxyde* comme étant la quantité, exprimée en mmol/kg, d'oxygène actif (c'est-à-dire issu de la fonction hydroperoxyde) contenue par kg de substance analysée.

L'indice peroxyde maximal recommandé pour les huiles non raffinées est de 20 mmol/kg.

L'indice peroxyde d'une huile alimentaire a pu être déterminé par iodométrie selon le protocole normalisé suivant :

« Dissoudre 5 g d'huile dans 30 mL d'un mélange acide éthanoïque / chloroforme. Ajouter 0,5 mL d'une solution saturée d'iodure de potassium ( $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Agiter modérément pendant 1 minute et verser 30 mL d'eau distillée. Titrer la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  sous agitation vigoureuse. Continuer l'agitation jusqu'à disparition quasi complète de la couleur. Ajouter alors 1 mL d'indicateur d'iode (empois d'amidon) et poursuivre le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue. »

III.4.1. Ecrire les équations redox mises en jeu au cours de ce dosage.

III.4.2. De quel type de dosage (direct, indirect, dosage par excès) s'agit-il ? Que pensez-vous de la précision avec laquelle il est nécessaire de prélever les 30 mL de solvant, les 0,5 mL de la solution d'iodure de potassium et les 30 mL d'eau ?

III.4.3. Quel est l'intérêt de l'ajout d'empois d'amidon en fin de dosage ?

III.4.4. Pourquoi le dosage par la solution de thiosulfate de sodium doit-il être effectué sous agitation vigoureuse ?

III.4.5. Le volume équivalent obtenu pour l'huile alimentaire étudiée est de :

- 1,2 mL pour l'huile fraîchement conditionnée
- 10,6 mL pour l'huile laissée 1 mois à la lumière du jour.

Etablir l'expression littérale permettant de calculer l'indice peroxyde et calculer sa valeur pour l'huile fraîche et pour l'huile au bout d'un mois. Conclure.

III.4.6. La quantité d'aldéhydes formés peut être approximativement évaluée après réaction en milieu acide sur la para-anisidine et mesure de l'absorbance à 350 nm. La para-anisidine a pour formule :



Quel composé obtient-on par réaction d'un aldéhyde R-CHO sur la para-anisidine ? Expliquer le principe du dosage d'un aldéhyde par cette méthode.

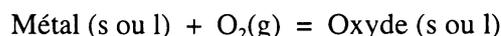
III.4.7. Quelle autre technique spectroscopique courante permettrait de mettre en évidence la présence d'aldéhydes ? Qu'observerait-on ?

## IV. Corrosion d'un métal en phase sèche. Cas de l'aluminium.

La quasi totalité des métaux réagissent spontanément sur le dioxygène de l'air. L'étude des diagrammes d'Ellingham permet d'appréhender les aspects thermodynamiques de ces réactions.

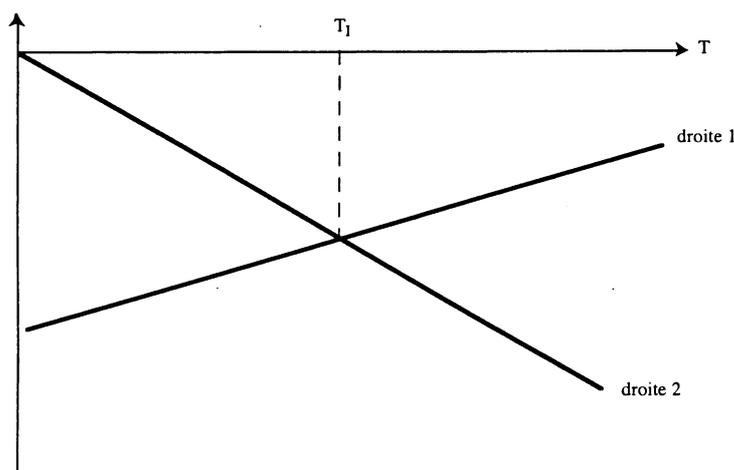
### IV.1. Etude thermodynamique dans un cas général.

Soit la réaction d'oxydation d'un métal par le dioxygène :



Le diagramme ci-dessous représente :

- droite 1 : les variations de l'enthalpie libre standard de cette réaction (notée  $\Delta_r G^\circ(\text{oxyde/métal})$ ) en fonction de la température,
- droite 2 : les variations de la fonction  $RT \ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)$  en fonction de la température, avec  $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$  = pression partielle en dioxygène dans l'atmosphère.



IV.1.1. Dans quelle mesure peut-on considérer que la variation de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température est linéaire ?

IV.1.2. Indiquer le domaine de température pour lequel la transformation du métal en oxyde par le dioxygène de l'air est un phénomène spontané. Une démonstration claire est attendue.

IV.1.3. Que représente la température  $T_1$  à l'intersection des droites 1 et 2 ?

### IV.2. Cas de l'aluminium.

Le diagramme d'Ellingham relatif à l'aluminium et son oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est représenté dans l'annexe 2.

IV.2.1. Ecrire l'équation, ramenée à une mole de dioxygène, de la réaction d'oxydation de Al en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

IV.2.2. Retrouver par le calcul les expressions numériques des droites  $\Delta_r G^\circ = f(T)$  tracées, pour  $T \leq T_F$  et pour  $T \geq T_F$ , où  $T_F$  est la température de fusion de l'aluminium ( $T_F = 930 \text{ K}$ ).

IV.2.3. Justifier la continuité pour  $T = T_F$ .

IV.2.4. Placer sur le diagramme les domaines de stabilité de  $Al(s)$ ,  $Al(l)$  et  $Al_2O_3(s)$ .

IV.2.5. Tracer sur le diagramme fourni en annexe 2 la droite  $RT \ln(P(O_2)/P^\circ) = RT \ln 0,2 = f(T)$ . Que peut-on en conclure pour l'aluminium ?

IV.2.6. Définir et déterminer la pression de corrosion de l'aluminium pour une température égale à 800 K. Ce résultat est-il en accord avec la conclusion précédente ?

### IV.3. Rapport de « Pilling et Bedworth »

La transformation d'un métal en son oxyde débute à la surface du métal (au contact du dioxygène gazeux). Lorsque la couche d'oxyde ainsi formée recouvre de façon homogène et continue la surface du métal, ce dernier est protégé d'une oxydation en profondeur.

Un des critères retenus pour essayer de prévoir la capacité protectrice d'un oxyde consiste à déterminer le rapport  $\Delta$  de « Pilling et Bedworth » défini comme étant le rapport *du volume de l'oxyde formé par la réaction sur le volume de métal consommé par la même réaction*.

Ainsi, si  $\Delta < 1$ , l'oxyde ne recouvre pas toute la surface du métal et l'oxydation peut se poursuivre à travers la couche d'oxyde poreuse. Au contraire si  $\Delta > 1$ , la couche d'oxyde est protectrice.

IV.3.1. L'aluminium cristallise dans un système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille  $a = 404$  pm. Représenter la maille correspondante.

IV.3.2. Calculer le volume molaire de l'aluminium.

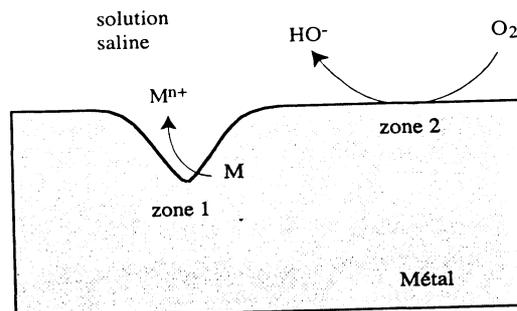
IV.3.3. Sachant que la masse volumique de l'alumine  $Al_2O_3$  vaut  $3987 \text{ kg.m}^{-3}$ , déterminer le rapport de « Pilling et Bedworth » pour l'aluminium et conclure.

## V. Corrosion humide des métaux.

En milieu aqueux ou en atmosphère humide, la corrosion est le plus souvent de nature électrochimique. Elle se manifeste dès que le métal présente des hétérogénéités liées par exemple à la présence d'impuretés, à la différence de structure entre les zones travaillées et non travaillées, à l'existence d'un gradient de concentration dans la solution... Ces hétérogénéités (ou ces micro-hétérogénéités) entraînent la formation de piles (ou de micro-piles) dans lesquelles différentes zones du métal jouent soit le rôle de cathode soit le rôle d'anode.

### V.1. Etude de la corrosion électrochimique du fer.

Les différents processus se produisant à la surface d'un métal immergé dans une solution saline aérée (eau de mer par exemple) sont représentés, de façon simplifiée, sur la figure ci-dessous :

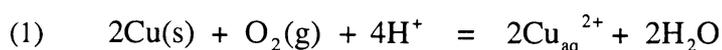


- V.1.1. Définir les termes « anode » et « cathode » et identifier la nature anodique et cathodique des zones 1 et 2. Ecrire les demi-équations redox correspondantes dans le cas où le métal est du fer.
- V.1.2. Pourquoi la corrosion est-elle particulièrement importante en milieu marin ?
- V.1.3. Préciser la nature des porteurs de charges et indiquer leur sens de déplacement à l'intérieur du métal d'une part, dans la solution d'autre part ?
- V.1.4. Représenter qualitativement un ensemble de deux courbes intensité – potentiel permettant d'expliquer le processus de corrosion observé. Indiquer sur ces courbes la valeur du potentiel prise par les zones 1 et 2 ainsi que la valeur du courant de corrosion. Justifier la démarche qui permet d'y accéder.
- V.1.5. Le métal étant du fer, un morceau de magnésium est mis à son contact au niveau de la zone 2. Expliquer comment et pourquoi le système est modifié en indiquant notamment la nature de l'anode et de la cathode dans ces conditions ainsi que les demi-équations redox dont elles sont le siège.
- V.1.6. Même question lorsque le magnésium est remplacé par du nickel.
- V.1.7. Lequel de ces deux métaux permet de protéger le fer ? Quel nom porte ce type de protection ? Citer un autre métal couramment employé pour ce type de protection ? Quelle autre protection électrochimique du fer peut-on utiliser ?

## V.2. Influence de la complexation sur l'oxydation du cuivre par le dioxygène.

Lorsque l'on fait barboter du dioxygène dans une solution aqueuse acidifiée contenant des copeaux de cuivre, rien ne se produit au bout de quelques minutes. Lorsque l'on procède de même en remplaçant la solution aqueuse acidifiée par une solution d'ammoniac à 1 mol.L<sup>-1</sup>, la solution se colore en bleu au bout de quelques minutes. On obtient une solution dite « liqueur de Schweitzer ».

- V.2.1. Etablir l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (1) d'oxydation du cuivre par le dioxygène en milieu acide en fonction des potentiels standard des couples mis en jeu. Montrer, en calculant sa valeur à 25°C, que la réaction est thermodynamiquement favorable :



En fait l'oxydation du cuivre dans ces conditions est très lente. L'ajout d'ammoniac a pour effet d'augmenter fortement le pouvoir réducteur du cuivre ce qui induit également une augmentation de la vitesse de corrosion.

- V.2.2. Etablir, en utilisant la méthode de la réaction prépondérante et en faisant les approximations jugées utiles, l'expression du pH de la solution d'ammoniac à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Calculer sa valeur.
- V.2.3. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation du cuivre par le dioxygène en présence d'ammoniac.
- V.2.4. Comment nomme-t-on l'espèce majoritaire qui donne sa couleur bleue à la liqueur de Schweitzer ?
- V.2.5. Montrer, par un calcul de potentiel standard, que le pouvoir réducteur du cuivre est effectivement augmenté en milieu ammoniacal.
- V.2.6. Une longue exposition d'un objet en cuivre ou en bronze à l'air humide entraîne, pour des raisons analogues à celles évoquées plus haut, l'apparition d'une patine verte due à la formation d'un carbonate basique hydraté. Qu'est-ce qu'un bronze ? Quel nom donne-t-on à cette patine verte ?

## VI. Synthèse d'un anti-oxygène : l' $\alpha$ -tocophérol.

### VI.1. Rôle des anti-oxygènes.

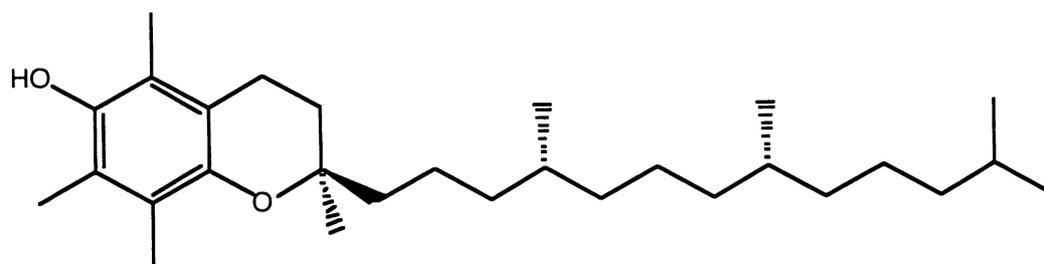
Pour lutter contre les oxydations de la matière organique, l'homme et la nature ont recours à des molécules qualifiées d'anti-oxygènes ou encore anti-oxydantes.

Il s'agit très souvent de composés phénoliques (ArOH) stériquement encombrés dont le rôle est de détruire les carboradicaux  $R^{\bullet}$  à l'origine des hydroperoxydations des chaînes grasses RH et donc de leur dégradation, ce qui est résumé ci-dessous :

Dégradation des chaînes grasses en présence de dioxygène :  $RH \Rightarrow R^{\bullet} \Rightarrow ROOH$

Destruction des radicaux  $R^{\bullet}$  par les antioxydants :  $ArOH + R^{\bullet} = ArO^{\bullet} + RH$

Ainsi, la vitamine E, l'un des stéréoisomères de l' $\alpha$ -tocophérol, (voir formule ci-dessous) fait partie des principaux agents oxydants naturellement présents dans les huiles ou ajoutés pour leur conservation.



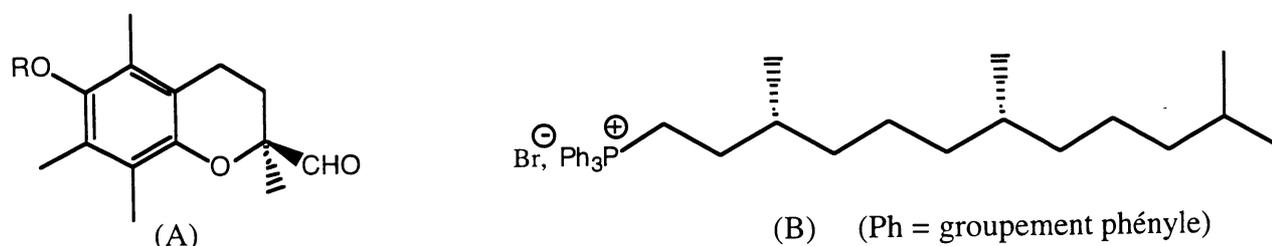
VI.1.1. Justifier la capacité des composés phénoliques à détruire les carboradicaux  $R^{\bullet}$ .

VI.1.2. Pour quelle raison doivent-ils être stériquement encombrés ?

VI.1.3. Citer un autre anti-oxydant présent en quantité importante dans les fruits et les légumes.

### VI.2. Stratégie de synthèse de l' $\alpha$ -tocophérol.

L'intérêt récent porté aux propriétés anti-oxydantes de la vitamine E, a conduit au développement de nouvelles voies de synthèses stéréosélectives. La synthèse de l' $\alpha$ -tocophérol, selon l'une de ces voies a été décrite à partir des synthons (A) et (B).



Pour passer des synthons (A) et (B) à l' $\alpha$ -tocophérol, on additionne dans un premier temps sur (B), une solution de n-butyllithium dans l'hexane et dans un second temps, une solution du synthon (A) dans l'éther anhydre. Une hydrogénation suivie d'une hydrolyse de la fonction éther permet ensuite de passer du composé (C) formé au cours de ces étapes à l' $\alpha$ -tocophérol.

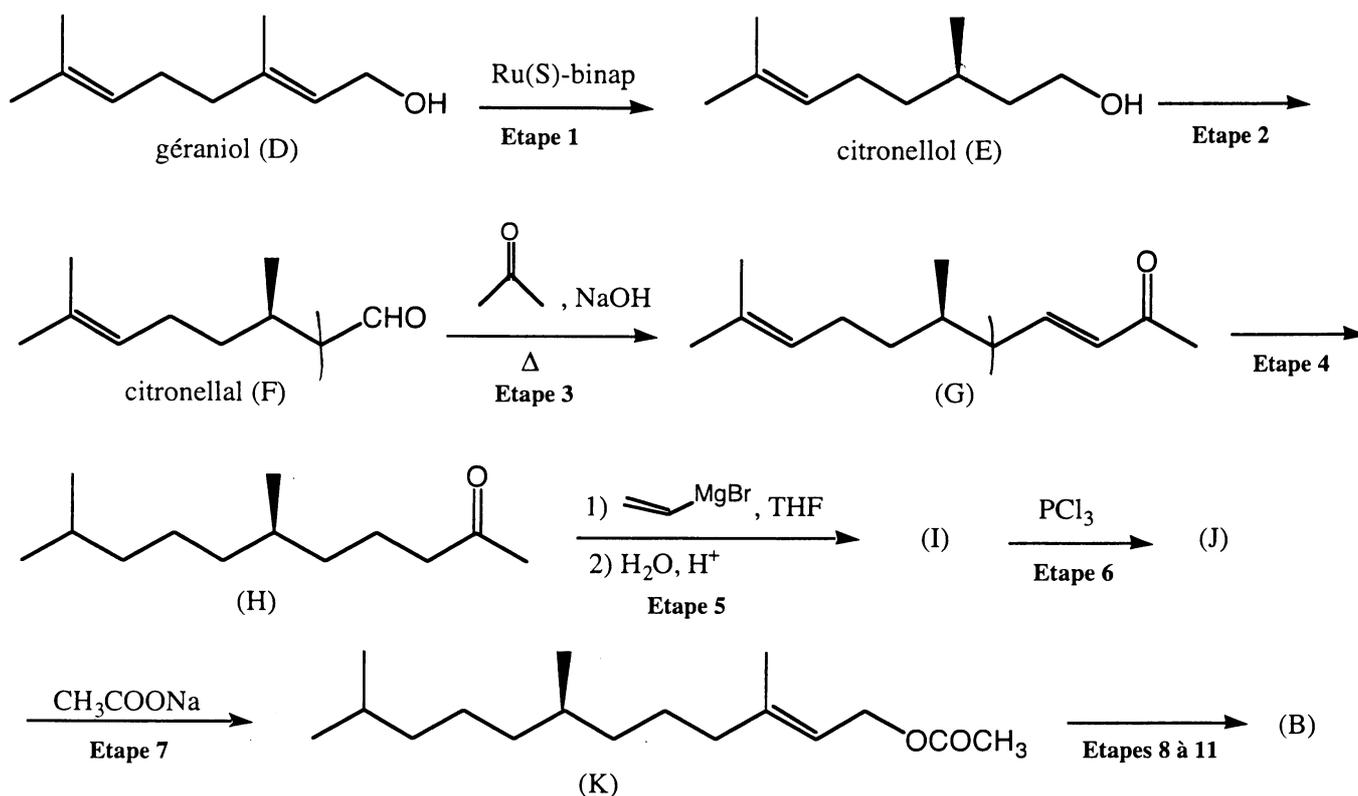
VI.2.1. Quel est le nom de la réaction mise en jeu dans le passage (A) + (B) donne (C) ?

VI.2.2. Ecrire la réaction du n-butyllithium sur (B). Quelle est la propriété chimique du n-butyllithium mise en jeu ? Quel autre réactif aurait-on pu employer à la place du n-butyllithium ?

VI.2.3. Donner la formule du composé (C)

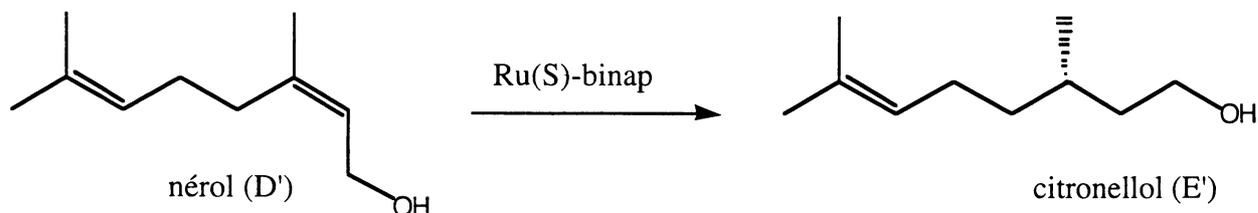
### VI.3. Obtention du synthon (B).

Le synthon (B) peut être obtenu à partir du géraniol (D) selon la séquence réactionnelle suivante :



#### Etape 1 :

La première étape de la synthèse met en jeu une hydrogénation par catalyse organométallique à l'aide d'un complexe chiral du ruthénium noté Ru(S)-binap. La même réaction appliquée au nérol conduit au résultat suivant :



VI.3.1. Quelle relation d'isomérisme lie le géraniol (D) et le nérol (D') ? Indiquer la nomenclature utilisée pour les désigner l'un et l'autre ?

VI.3.2. Même question pour les isomères (E) et (E') du citronellol.

VI.3.3. Comment pourrait-on expérimentalement distinguer les isomères (D) et (D') d'une part, (E) et (E') d'autre part ?

VI.3.4. Dire, en justifiant les réponses, si la première étape de la synthèse peut-être qualifiée de : stéréosélective ? stéréospécifique ? régiosélective ?

**Etape 2 :**

VI.3.5. Indiquer un réactif chimique qui permette de transformer (E) en (F).

**Etape 3 :**

VI.3.6. Donner le mécanisme de la réaction qui permet de transformer (F) en (G). Quelle propriété des cétones met-elle en évidence ? Quelle nom donne-t-on à cette réaction ?

**Etape 4 :**

VI.3.7. Indiquer la nature des réactifs qui permettent le passage de (G) à (H) ? Quel nom donne-t-on à cette réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?

**Etape 5 :**

VI.3.8. A partir de quels composés prépare-t-on le bromure de vinylmagnésium ?

VI.3.9. Représenter la molécule de tétrahydrofurane (THF) encore appelée oxacyclopentane. Quelles sont les caractéristiques de ce solvant qui justifient son emploi dans la synthèse magnésienne proposée ?

VI.3.10. Comment le bromure de vinylmagnésium réagit-il sur le composé (H) ? En déduire la formule du composé (I) obtenu après hydrolyse.

**Etape 6 :**

VI.3.11. Donner la formule du composé (J) obtenu par action de  $\text{PCl}_3$  sur (I).

**Etape 7 :**

VI.3.12. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer le passage de (J) à (K).

VI.3.13. Pouvait-on envisager l'obtention d'un autre isomère pour (K) ? Dans quelles conditions (K) est-il obtenu majoritairement ?

**Etapes 8 et suivantes :**

VI.3.14. Sachant que l'une des étapes met en jeu le complexe Ru(S)-binap dans une réaction analogue à celle de l'étape 1, proposer une séquence réactionnelle en 4 étapes permettant de passer de (K) au synthon (B) recherché.

#### **VI.4. Obtention du synthon (A).**

Le synthon (A) optiquement pur peut être obtenu par la méthode classique de résolution du mélange racémique.

VI.4.1. Qu'appelle-t-on mélange racémique ? De quoi est constitué le mélange racémique de (A) ?

VI.4.2. Donner les grandes lignes du principe envisageable de la résolution racémique de (A), en justifiant la démarche.

**Fin de l'épreuve**