

Ce problème traite, dans ses deux premières parties, des **phénomènes d'adsorption puis de croissance d'une couche d'oxyde sur un substrat métallique**, avec application au nickel. La troisième partie est consacrée aux **synthèses de deux composés organiques : ibuprofène et cantharidine**, pour lesquels le nickel intervient comme réactif ou comme catalyseur.

Remarques préliminaires importantes : Il est rappelé aux candidat(e)s que :

- ☐ *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les calculs ; les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés.*
- ☐ *dans tous les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits (leurs pressions partielles sont notées en caractères italiques) et les phases solides sont considérées comme non miscibles ; il en est de même pour les phases liquides. On utilise les indices suivants : (s) solide ; (l) liquide ; (g) gaz.*
- ☐ *les données numériques sont répertoriées à la fin de la deuxième partie du problème.*
- ☐ *le document-réponse (figure 1) devra être rendu avec la copie, après avoir été complété.*

La plupart des métaux ne sont pas stables au contact de l'air : ils réagissent spontanément en formant un oxyde. La réaction d'un métal avec le dioxygène gazeux, en absence d'un électrolyte, est appelée *oxydation à basse température* (typiquement pour des températures de 300 °C) ; la diffusion n'intervient guère dans le processus de croissance de l'oxyde en raison d'un coefficient de diffusion trop faible.

Pour des températures plus élevées, la vitesse de croissance de l'oxyde est contrôlée par la diffusion ; il s'agit d'une *oxydation à haute température*, également dénommée *corrosion sèche*.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION D'UN METAL

L'objet de cette partie est d'étudier sous quelles conditions de température et de pression, un métal M peut être oxydé suivant la réaction :



A1. Définir la variance v du système à l'équilibre. La calculer dans le cas où métal et oxyde sont dans des phases solides ou liquides non miscibles. Commenter le résultat obtenu.

Le tracé des diagrammes d'Ellingham de l'argent et de l'aluminium (pour une mole de dioxygène) est reproduit sur la figure 1.

A2. Rappeler "les conditions de l'approximation d'Ellingham".
Que représentent sur ce diagramme l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ? Comment explique-t-on un changement de pente sur une courbe d'Ellingham ?

A3. Dans l'intervalle de température [298 K - 2200 K], exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du nickel en fonction de la température, pour une mole de dioxygène, en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.

Tracer sur le document-réponse (où la figure 1 a été reproduite) le diagramme correspondant au nickel sur cet intervalle de température.

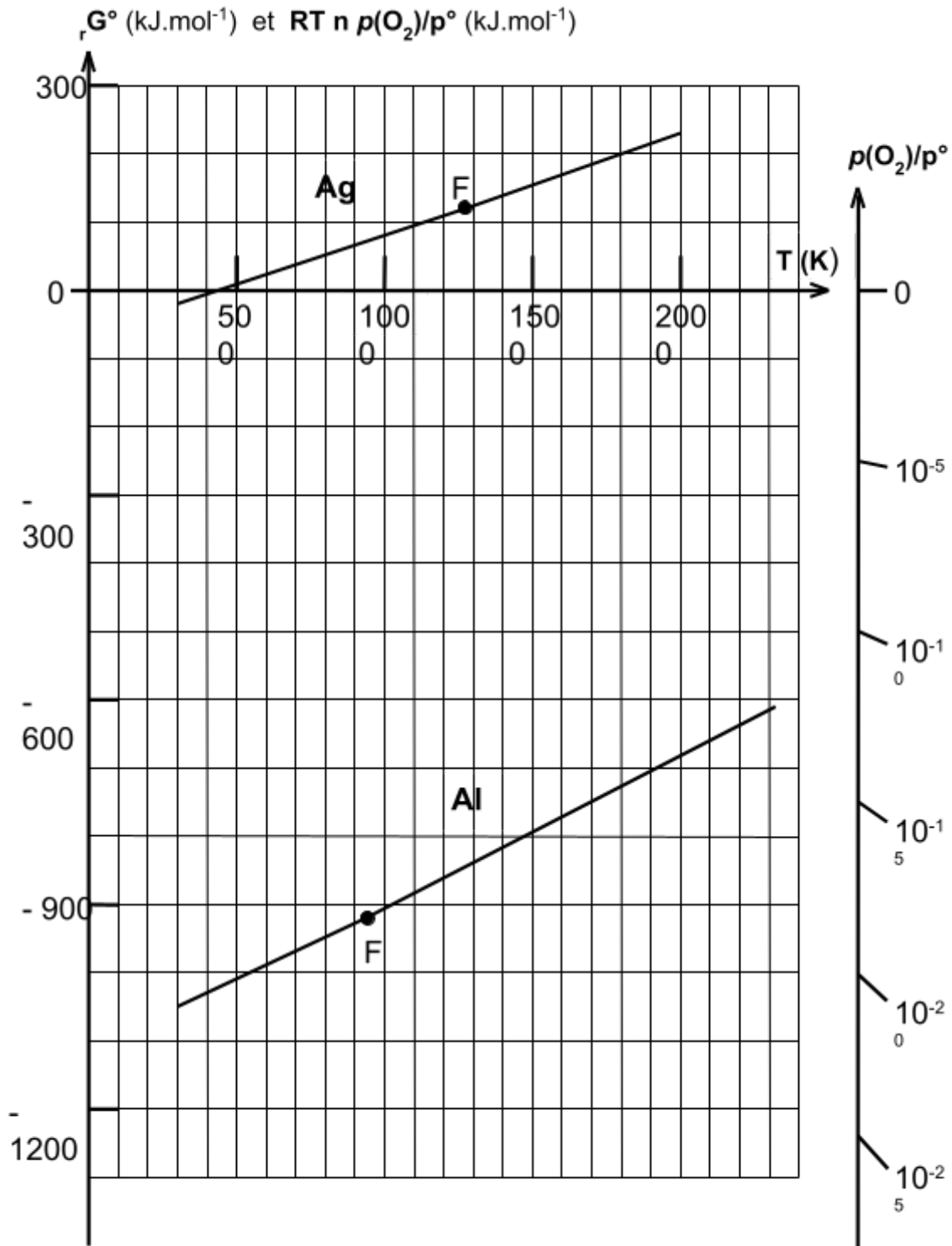


Figure 1.

- A4.** Quelles sont les conséquences d'une augmentation de température à pression constante, puis d'une augmentation de pression à température constante, sur cet équilibre ? (justifier qualitativement la réponse)

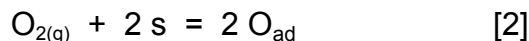
- A5.** Sur le même graphique tracer le graphe de $RT \ln[p(\text{O}_2)/p^0]$ en fonction de la température, pour les deux pressions partielles suivantes :
 $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ et 10^{-10} bar , avec $p^0 = 1 \text{ bar}$.
- A6.** En utilisant l'affinité chimique, retrouver les domaines d'existence du métal et de l'oxyde sur le diagramme d'Ellingham, pour une pression partielle de dioxygène de 10^{-10} bar .
- A7.** Evaluer, en utilisant la figure 1 et en reportant les éventuels tracés sur le document-réponse :
 a) pour l'argent, la température d'équilibre d'oxydation dans l'air,
 b) pour le nickel et l'aluminium, la pression de dioxygène à l'équilibre, appelée pression de corrosion, à 1600 K.
(il est rappelé que l'air, sous une pression d'un bar et à la température de 298 K, renferme 20 % de dioxygène)
- A8.** Expliquer pourquoi la plupart des métaux subissent dans l'air une oxydation à la température ambiante.
 Dans quel domaine de pression de dioxygène devrait-on opérer pour que le nickel ne soit pas oxydé à 1000 K ?
- A9.** Ces métaux subissant l'oxydation dans l'air doivent en être protégés. Citer deux méthodes usuelles pour éviter ce phénomène.

DEUXIEME PARTIE

MODELISATION DE L'OXYDATION D'UNE PLAQUE DE NICKEL

Adsorption du dioxygène sur un métal

Une plaque de métal a sa surface en contact avec le dioxygène, à la pression $p(\text{O}_2)$, à la température T . Dans une première étape, le dioxygène s'adsorbe à la surface sur des sites privilégiés, notés "s" pour donner des atomes d'oxygène adsorbés appelés O_{ad} , suivant la réaction :



- B1*a.** Si le processus évolue de façon spontanée, quel est le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_{\text{ad}}$ de la réaction [2] ?
- B1*b.** Quel est le signe de l'entropie de réaction $\Delta_r S_{\text{ad}}$? (justifier qualitativement)
 En déduire le signe de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_{\text{ad}}$ de cette réaction d'adsorption. La réaction est-elle endo- ou exothermique ?

Le taux de recouvrement τ du métal par des atomes d'oxygène adsorbés est défini

par :
$$\tau = \frac{[\text{O}_{\text{ad}}]}{[\text{s}_0]}$$
 où $[\text{O}_{\text{ad}}]$ représente le nombre d'atomes d'oxygène adsorbés par unité de surface et $[\text{s}_0]$ le nombre total de sites actifs par unité de surface.

Approche structurale de l'adsorption

Le nickel possède une structure compacte cubique à faces centrées, de paramètre a .

- B2*a.** Dessiner (en perspective ou en projection dans un plan de base) la maille du nickel et préciser le nombre de motifs par maille.
- B2*b.** Déterminer la coordinence ainsi que la compacité de cette structure (dans le cadre d'un modèle simplifié de sphères rigides indéformables).
- B2*c.** Les valeurs du paramètre de maille et du rayon métallique de l'atome de nickel sont-elles compatibles avec la structure proposée ?

Les atomes adsorbés à la surface d'un métal réalisent, dans les tous premiers instants du phénomène, des arrangements plus ou moins ordonnés, formés de mailles bidimensionnelles dites de coïncidence.

La figure 2(a) représentée à partir de clichés de diffraction des électrons lents (L.E.E.D.) décrit la toute première phase d'adsorption du dioxygène sur un plan appelé (001) du nickel, qui correspond simplement à la face supérieure (ou plan XY) de la maille cubique.

- B3*a.** Dessiner la maille élémentaire du réseau bidimensionnel formé par les seuls atomes d'oxygène adsorbés (notés O_{ad}).

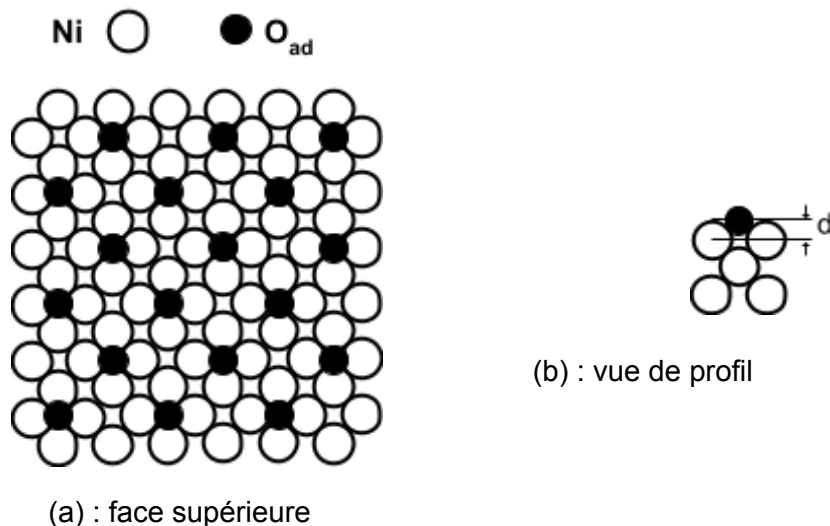


Figure 2.

- B3*b.** Préciser la forme de cette maille de coïncidence ; déterminer son paramètre de maille a_1 en fonction de a , puis calculer sa valeur.
- B3*c.** Donner les coordinences du site occupé par O_{ad} vis-à-vis de Ni et de O_{ad} .
- B3*d.** Evaluer le taux de recouvrement τ_1 dans les premiers instants.

La figure 2(b) montre une coupe de la maille cubique par un plan vertical (YZ) passant par O_{ad} et deux atomes Ni.

- B4.** Evaluer la distance séparant les centres de deux atomes de nickel en contact avec O_{ad} , puis la longueur de la liaison Ni- O_{ad} , sachant que les plans horizontaux passant par Ni ou par O_{ad} sont séparés d'une distance $d = 135$ pm. En déduire le rayon effectif de O_{ad} dans l'hypothèse d'une liaison covalente et conclure.

Dans un stade ultérieur de l'adsorption, une nouvelle structure bidimensionnelle se forme. La figure 3 reproduit les résultats obtenus par la même technique de diffraction et pour le même plan (001).

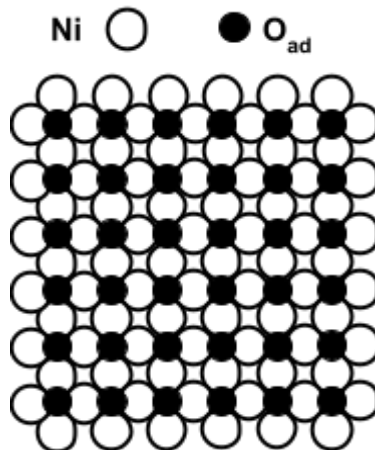


Figure 3.

- B5*a.** Dessiner la nouvelle maille de coïncidence. Cette maille est-elle élémentaire ?
- B5*b.** Evaluer le taux de recouvrement correspondant τ_2 ; comparer avec l'étape précédente.

Recouvrement du métal par la couche d'oxyde

Après adsorption chimique du dioxygène sur le substrat et germination de l'oxyde, puis croissance latérale des germes, la surface du métal se recouvre uniformément d'une couche d'oxyde. Le comportement de ce film d'oxyde par rapport au substrat métallique se caractérise à l'aide d'un coefficient Δ appelé rapport de Pilling-Bedworth, défini comme le rapport du volume molaire de l'oxyde formé à celui du métal consommé.

- B6*a.** Exprimer ce rapport Δ en fonction de $M_{(Ox)}$ et $M_{(M)}$, les masses molaires respectives de l'oxyde et du métal, et de leurs masses volumiques notées $\rho_{(Ox)}$ et $\rho_{(M)}$.

Pilling et Bedworth ont montré que ce rapport Δ doit se situer entre 1 et 2,4 pour assurer une croissance régulière de l'oxyde sur le métal ainsi qu'une parfaite adhésion sur le substrat.

B6*b. Calculer, à l'aide des données fournies en annexe, le rapport Δ pour les métaux suivants : magnésium (Mg), nickel (Ni) et niobium (Nb).

B6*c. Pour lequel de ces trois métaux, l'oxyde correspondant recouvre-t-il le plus efficacement la surface métallique ? Que se produit-il dans les deux autres cas ?

DONNEES NUMERIQUES

✦ n désigne le logarithme népérien et log le logarithme décimal.

Données numériques générales :

Masses molaires (en g.mol ⁻¹) :	O : 16,0 ; Mg : 24,3 ; Ni : 58,7 ; Nb : 92,9
Constante de Boltzmann :	k = 1,38.10 ⁻²³ J.K ⁻¹
Constante des gaz parfaits :	R = 8,31 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Constante d'Avogadro :	N _A = 6,02.10 ²³ mol ⁻¹

Données thermodynamiques :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ$) en kJ.mol ⁻¹	Entropie molaire standard à 298 K (S°) en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Température de fusion (T_f) en K	Enthalpie molaire de fusion à T_f , sous 1bar (ΔH_{fus}) en kJ.mol ⁻¹	Masse volumique à 298 K (ρ) en kg.m ⁻³
Ag _(s)	0	42,5	1235	11,3	10500
Ag ₂ O _(s)	- 31,0	121,3			7140
Ni _(s)	0	29,9	1725	17,6	8900
NiO _(s)	- 244,6	38,0	2263		6670
Al _(s)	0	28,3	933	10,9	2700
Al ₂ O _{3(s)}	- 1676,0	50,9	2320		3960
O _{2(g)}	0	205,2			
Mg _(s)	0	32,7	923	9,2	1740
MgO _(s)	- 601,7	26,9	3073		3580
Nb _(s)	0	36,4	2750	27,0	8570
Nb ₂ O _{5(s)}	- 1899,5	137,2	1733		4470

Données cristallographiques :

Rayon ionique : $R(O^{2-}) = 140$ pm

Rayon covalent : $R_c(O) = 73$ pm

Rayon métallique : $R_m(Ni) = 124$ pm

Paramètre de maille : $a(Ni) = 352$ pm

TROISIEME PARTIE**LE NICKEL EN CHIMIE ORGANIQUE**

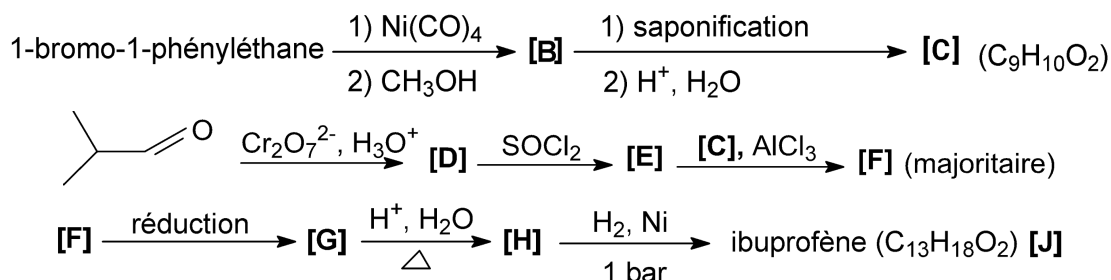
Le nickel intervient soit comme réactif soit comme catalyseur dans la synthèse de deux composés organiques : l'ibuprofène et la cantharidine. Ces deux synthèses sont indépendantes.

*Les composés intervenant dans la synthèse sont nommés par une lettre écrite entre crochets et en caractères gras : **[A]** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidats peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » des molécules qui intervient dans la réaction considérée.*

Les données spectroscopiques sont rassemblées à la fin de cette partie.

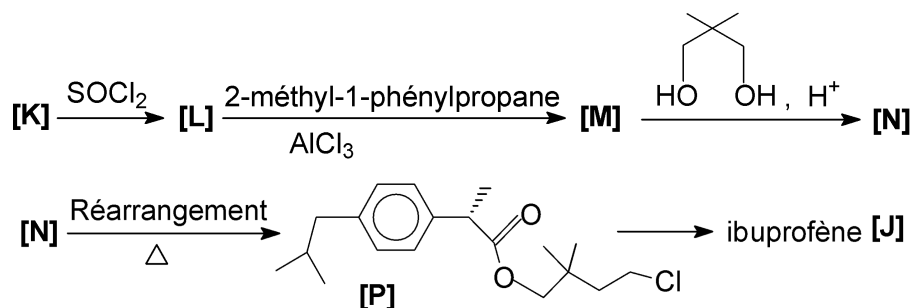
Synthèse de l'ibuprofène

*L'ibuprofène, analgésique, peut être synthétisé à partir du 1-bromo-1-phényléthane **[A]**, selon l'enchaînement de réactions suivant :*



- C1*a.** Combien d'insaturations le composé **[C]** possède-t-il ?
D'après la première ligne de réactions, quelle(s) fonction(s) ou groupement(s) **[C]** possède-t-il ?
Sachant qu'en infra-rouge son spectre présente une bande d'absorption à 1702 cm^{-1} et en interprétant le spectre RMN fourni en annexe, déterminer sa formule semi-développée puis le nommer.
Attribuer chacun des signaux à son type d'hydrogène et interpréter sa multiplicité.
- C1*b.** Déterminer **[B]** de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.
Proposer un autre enchaînement de réactions pour obtenir **[C]** à partir de **[A]**.
- C2*a.** Ecrire les formules semi-développées de **[D]**, **[E]** et **[F]**.
- C2*b.** En quelle quantité le chlorure d'aluminium doit-il être utilisé ? Justifier la réponse.
Donner le mécanisme de la réaction qui conduit de **[E]** à **[F]** (ne pas justifier sa régiosélectivité).
- C3.** Une réduction de **[F]** conduit à **[G]** de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Déterminer **[G]**.
Citer un réducteur possible.
- C4.** A quel type de réaction correspond le passage de **[G]** à **[H]** ?
Ecrire la formule semi-développée de **[H]** puis celle de l'ibuprofène **[J]**.

*Des résultats cliniques montrent que l'organisme réagit trois fois plus vite à l'isomère (S) qu'au mélange racémique. La première étape de la synthèse de cet isomère pur nécessite la préparation de l'acide (S)-2-chloropropanoïque **[K]** à partir d'un acide aminé, l'alanine (ou acide (S)-2-aminopropanoïque). Puis suit l'enchaînement suivant :*



- C5.** Représenter dans l'espace l'acide (S)-2-chloropropanoïque **[K]**.
- C6.** Montrer que deux sites de **[L]** sont susceptibles de réagir avec le 2-méthyl-1-phénylpropane. Sachant que **[M]** est l'isomère para et qu'il présente en absorption infra-rouge une bande d'absorption à 1685 cm^{-1} ,

déterminer sa formule semi-développée. Préciser la configuration absolue de son carbone asymétrique.

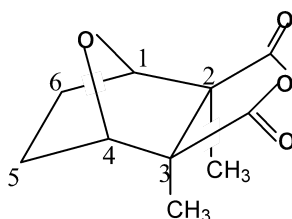
C7. Ecrire la formule semi-développée de **[N]** et donner son mécanisme d'obtention.

C8. Proposer une méthode de synthèse de **[J]** à partir de **[P]**.

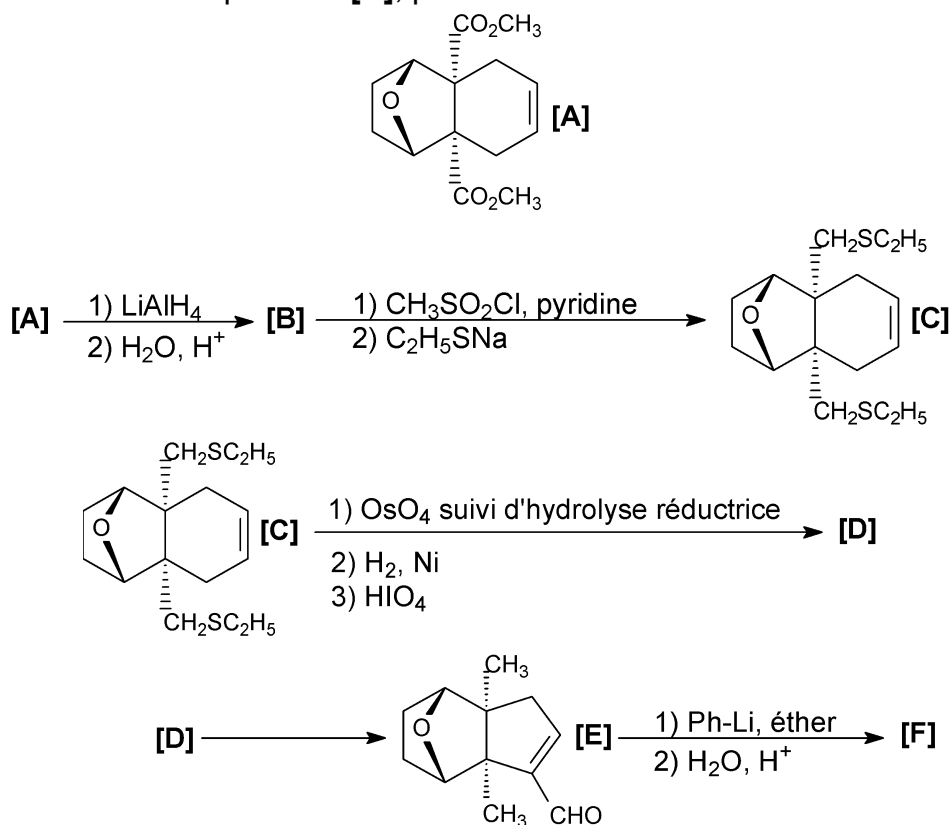
Synthèse de la cantharidine

La cantharidine, isolée pour la première fois par le pharmacien français Robiquet en 1810, joue un rôle important dans l'écologie de plusieurs types d'insectes qui l'utilisent comme moyen de défense afin de préserver leurs œufs des prédateurs.

Sa structure est la suivante :



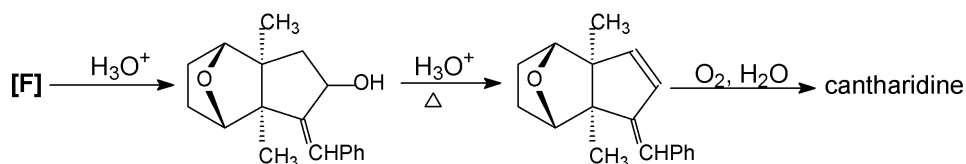
Elle peut être obtenue à partir de **[A]**, par l'enchaînement suivant :



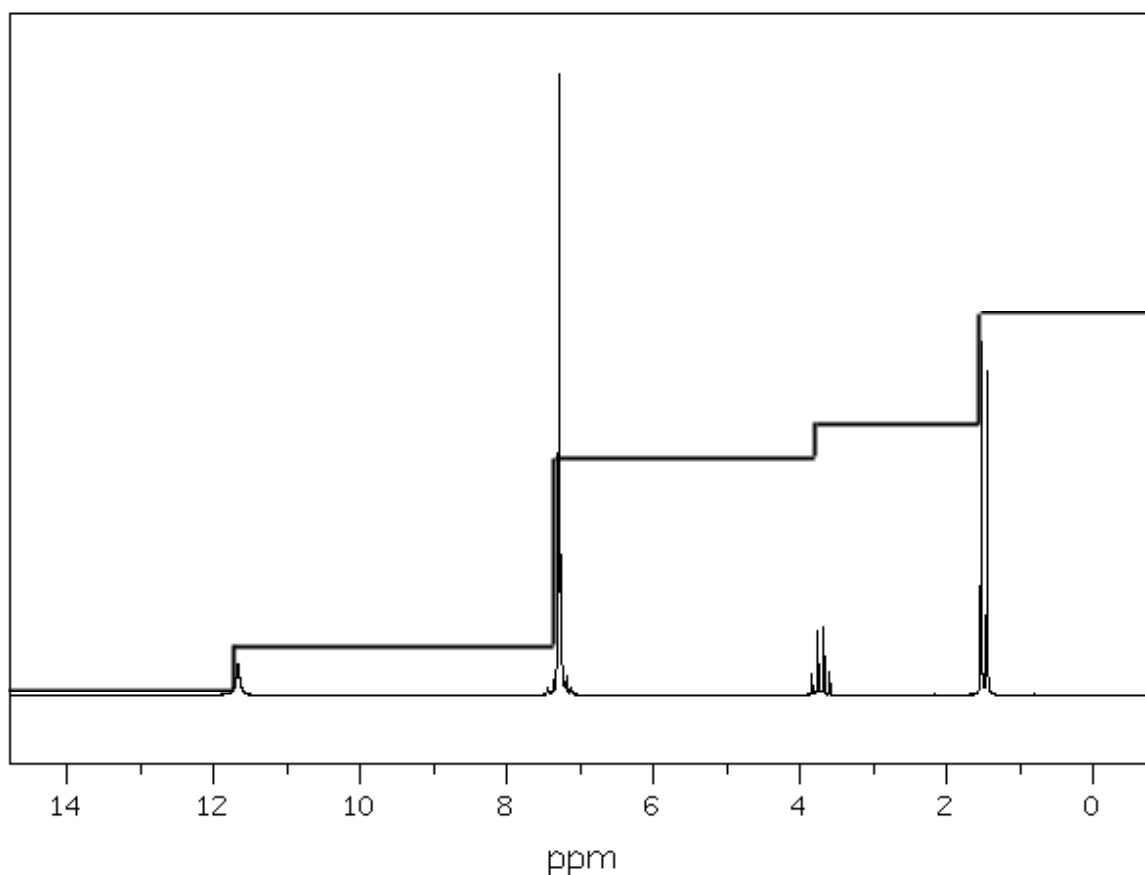
D1*a. La cantharidine est-elle chirale ? Donner les configurations absolues des carbones asymétriques 1, 2, 3 et 4.

- D1*b.** Donner une représentation schématique de son spectre RMN en indiquant la position relative des pics et en précisant pour chaque signal, sa multiplicité et son intensité (nombre d'hydrogènes équivalents).
- D2.** Sur quel diénophile faut-il faire réagir le butadiène pour obtenir le composé **[A]** ? Quelle est le nom de cette réaction ? Indiquer le transfert des électrons conduisant au produit **[A]**.
- D3.** L'action de LiAlH_4 sur **[A]** conduit après hydrolyse à la formation d'un composé **[B]**, présentant en infra-rouge une forte absorption vers 3600 cm^{-1} (bande large) ; indiquer la formule semi-développée de **[B]**.
- D4.** Pourquoi utilise-t-on le chlorure de méthanesulfonyle, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, qui a la même réactivité qu'un chlorure d'acyle ?
- D5.** Quels sont les produits issus de chacune des réactions - notées 1), 2), 3) - permettant de passer de **[C]** à **[D]**, de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$? Il est précisé que le dihydrogène en présence de nickel de Raney réduit les fonctions thioéthers en alcane.
- D6.** Par quelle(s) réaction(s) **[E]** peut-il être obtenu à partir de **[D]** ?
- D7.** Représenter la molécule **[F]** et le schéma du mécanisme permettant de l'obtenir.
- D8.** Quel produit **[F']** se formerait-il par action de $(\text{Ph})_2\text{CuLi}$ avec **[E]**, suivie d'une hydrolyse acide ?

La synthèse de la cantharidine se termine par les trois étapes suivantes :



Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 89,56 MHz) du composé [C]



Données spectroscopiques

Domaine de déplacement chimique de quelques types de protons (ppm)

Le proton ou groupe de protons concerné est en gras ; R et R' sont des groupes alkyle, Ph est un groupe phényle. Pour la commodité de l'écriture, certaines liaisons simples ne sont pas indiquées mais le carbone est bien entendu tétravalent.

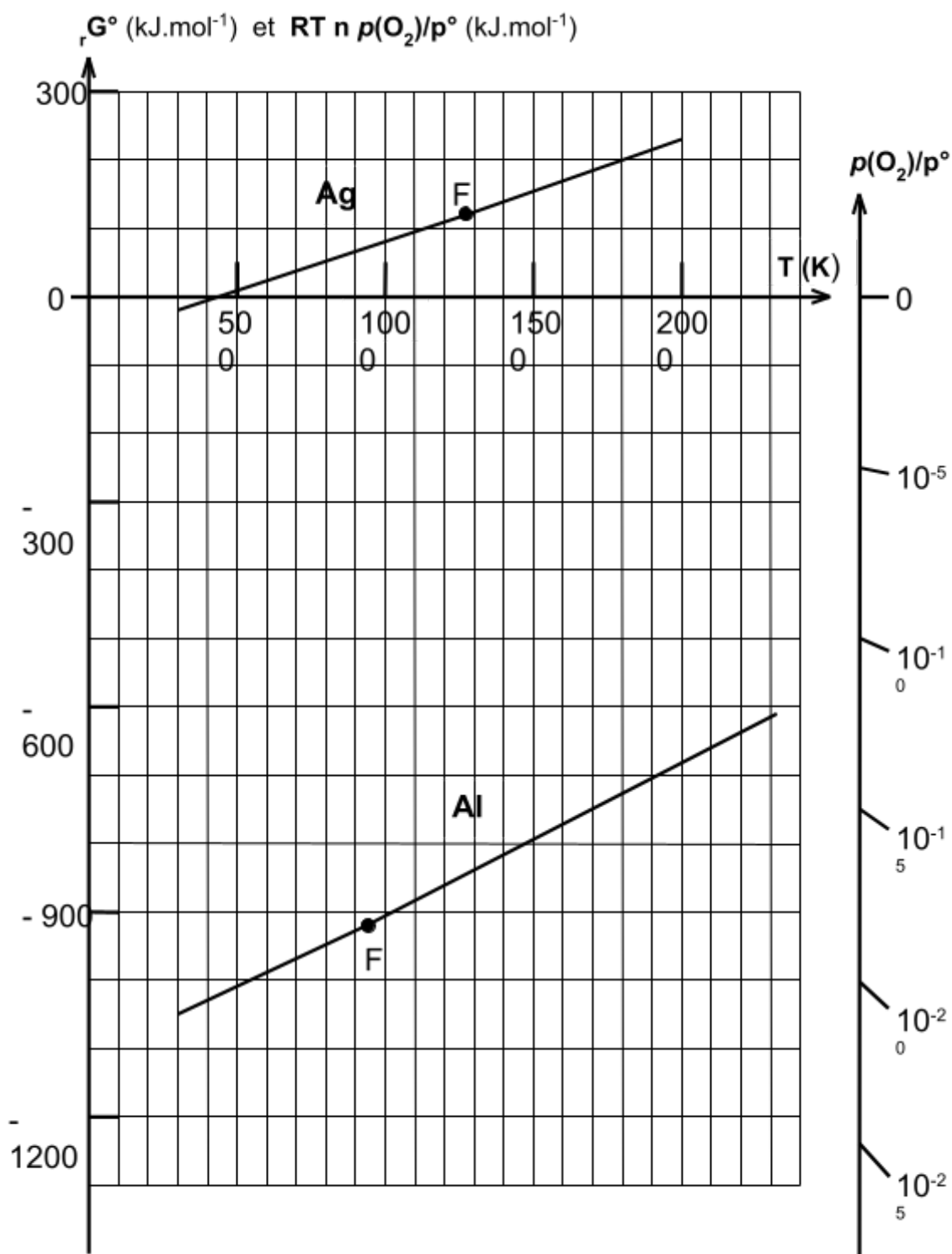
Type de proton	R-CH ₃	Ph-CH-	Ph-H	R-COOH	R-CH-OR'	R-CH-C-OR'
Domaine de déplacement chimique (ppm)	0,6 à 1,5	3,0 à 4,0	6,5 à 9	9,5 à 13,5	3,4 à 4,0	1,9 à 2,2

Absorption infra-rouge

Nombre d'onde des vibrations de valence (élongation) caractéristiques de quelques groupements fonctionnels. Les nombres d'onde sont abaissés de 20 à 30 cm^{-1} par conjugaison.

Liaison	Fonction	Nombre d'onde (cm^{-1})
O-H	alcool libre	3580-3670
O-H	alcool lié	3200-3400
O-H	acide carboxylique	2500-3200
C=O	halogénure d'acide	1770-1820
C=O	ester	1700-1740
C=O	aldéhyde et cétone	1650-1730
C=O	acide carboxylique	1680-1710

FIN DE L'ÉPREUVE



Document-réponse (figure 1.) à rendre avec la copie