

---

**Agrégation de Physique - Composition de  
chimie.**

ANNÉE 2014-2015

---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>I Dépôts électrochimiques</b>	<b>3</b>
A. Généralités et définitions	3
B. Quelques cas d'électrodéposition de métaux.	6
C. Synthèses de brillanteurs organiques	13
<b>II Dépôts chimiques en voie humide</b>	<b>18</b>
A. Généralités	18
B. Dépôt de l'alliage nickel-phosphore.	20
<b>III Traitement de surfaces</b>	<b>26</b>
A. Préparations de surface.	26
B. Nitruration.	29
C. La cataphorèse.	31
D. Dépôt de polymère conducteur.	32

## QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES TRAITEMENTS DE SURFACES DES MATÉRIAUX

Plus de 90 % des objets d'utilisation courante ont subi un ou plusieurs traitements de surfaces avant d'être commercialisés. Ces traitements physiques ou chimiques permettent de conférer aux solides des propriétés en surface que les matériaux de base ne possèdent pas ou de les améliorer. Ils sont utilisés dans des buts tels que anti-corrosion, anti-usure, amélioration des coefficients de frottement, augmentation de la dureté ou simplement pour fournir des caractéristiques visuelles. Certains de ces traitements encore en cours sont connus depuis plus de 100 ans, quand d'autres apparaissent régulièrement.

Ce sujet est composé de trois parties indépendantes. La première étudie quelques cas de dépôts de métaux par voie électrochimique, la deuxième concerne le cas de dépôts de métaux par voie chimique enfin la troisième étudie le traitement de la surface par conversion ou greffage de composés organiques. Dans tout le problème on considérera, sauf indication contraire une température égale à 25 °C.

*Avertissements :*

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qu'il estime être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les réponses seront systématiquement justifiées par des arguments précis et concis.

## DONNÉES

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Masses molaires et numéros atomiques

Élément	H	C	N	O	Na	Al	P	S	Ni	Cl	Cu
Numéro at.	1	6	7	8	11	13	15	16	28	17	29
$M / g \cdot mol^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	27,0	31,0	32,1	58,7	35,5	63,6

## Rayons atomiques

Élément	N	Al	Ni
$r_a / nm$	0,092	0,143	0,352

## Electronégativité (échelle de Pauling)

Élément	N	O	S
	3,0	3,5	2,5

## Données thermodynamiques :

Grandeurs données à 298 K et sous 1 bar, sauf indication contraire.

### Enthalpie de formation et entropie standard :

Composé	$\Delta_f H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	$S^\circ / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$N_2(g)$		191,6
$Fe(s)$		27,3
$Fe_4N(s)$	-10,9	158,5

### Potentiel redox standard (donné par rapport à l'électrode standard à hydrogène) :

*L'indice (aq) a été omis pour les espèces en solution aqueuse.*

Couple RedOx	$O_2(g)/H_2O(l)$	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$I_3^-/I^-$	$Cu^+/Cu(s)$	$Cu^{2+}/Cu(s)$	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$
$E^\circ / V(ESH)$	1,23	0,77	0,54	0,52	0,34	0,17
Couple RedOx	$Ni^{2+}/Ni(s)$	$Fe^{2+}/Fe(s)$	$Al^{3+}/Al(s)$	$P(s)/PH_3(g)$	$P(s)/P_2H_4(l)$	
$E^\circ / V(ESH)$	-0,25	-0,44	-1,67	-0,11	-0,17	
Couple RedOx	$H_3PO_2/P(s)$	$H_3PO_3/P(s)$	$H_3PO_4/P(s)$	$H_4P_2O_6/P(s)$		
$E^\circ / V(ESH)$	-0,36	-0,45	-0,38	-0,24		

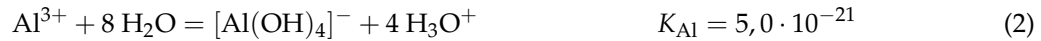
### $pK_a$ de couples acide/base dans l'eau :

Nom de l'acide	formule	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$
sulfurique	$H_2SO_4$	forte	1,9	
hypophosphoreux	$H_3PO_2$	1,0		
phosphoreux	$H_3PO_3$	2,2	6,7	
phosphorique	$H_3PO_4$	2,1	7,2	12,4
hypophosphorique	$H_4P_2O_6$	2,2	2,8	7,3
carbonique	$H_2O, CO_2$	6,4	10,3	
borique	$H_3BO_3$	9,2		
ion ammonium	$NH_4^+$	9,3		
cyanhydrique	$HCN$	9,3		

### Produits de solubilité dans l'eau :

$$pK_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 13,8; pK_s(\text{CuCN}) = 19,5; pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,7.$$

### Constantes d'équilibre :



### Constantes de stabilité des complexes, $\beta$ :

complexe	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	
$\log(\beta)$	37,0	24,0	28,6	30,3	
complexe	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$
$\log(\beta)$	2,7	4,9	6,6	7,8	8,5

## Première partie

# Dépôts électrochimiques

## A. GÉNÉRALITÉS ET DÉFINITIONS

A.1. On considère le système redox Ox / Red dont l'équation de la réaction électrochimique est :



Donner la définition du potentiel chimique de l'espèce Ox et du potentiel redox du système Ox/Red. Définir les conditions standard et le potentiel redox standard.

### Solution:

— Potentiel chimique :  $\mu_{\text{Ox}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_{\text{Ox}}} \right|_{T,P,n \neq n_{\text{Ox}}}$

— Potentiel redox :  $E = -\frac{\Delta_r G}{nF}$  pour la réaction suivante écrite dans le sens de la réduction :



On peut aussi dire que c'est la tension à vide d'une pile pour laquelle le compartiment de gauche est une électrode standard à hydrogène.

— Conditions standard :

— pour un gaz, état de la substance pure à  $P = P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$  à l'état gazeux avec un comportement idéal,

— pour un phase pure, un mélange, un solvant, un état solide, état de la substance pure (liquide ou solide) à la pression  $P = P^\circ$ ,

— pour un soluté, on prend  $m = m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $P = P^\circ$  ou  $c = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec un comportement de solution infiniment diluée idéal.

— Pour un corps pur, l'état standard correspond à un état d'agrégation défini donné à une pression standard définie mais fixée arbitrairement.

— Le potentiel redox standard est la valeur du potentiel redox dans les conditions standard.

A.2. Indiquer pourquoi certains métaux sont qualifiés de nobles et préciser la grandeur qui rend compte de ce caractère noble.

**Solution:** Ce sont les métaux qui sont résistants à l'oxydation (qui ne forment pas d'oxyde à l'air libre) et qui sont résistants à la corrosion (dont le potentiel standard est positif)

A.3. À quel(s) phénomène(s) correspond(ent) ce qu'on appelle la corrosion naturelle d'un composé ?

**Solution:** La corrosion naturelle correspond à une réaction chimique à l'interface d'un matériau qui aboutit à la consommation du matériel ou sa dissolution dans son environnement. (on parle de corrosion sèche si on forme un oxyde et de corrosion humide s'il y a dissolution dans l'environnement).

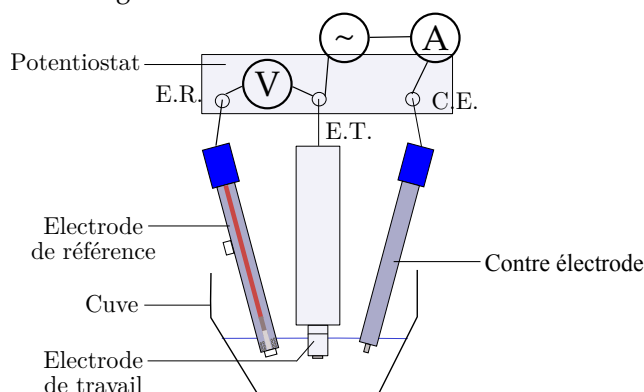
A.4. Qu'appelle-t-on passivation d'un métal ? Indiquer pourquoi on distingue passivation thermodynamique et passivation cinétique. Donner un exemple d'utilisation courante de ce phénomène de passivation.

**Solution:** La passivation d'un métal correspond au dépôt surfacique d'une couche protectrice contre la corrosion qui résulte elle-même d'un phénomène d'oxydation.  
 Je ne sais pas ce que veut dire passivation thermodynamique (probablement passivation prévue thermodynamiquement) ni ce que veut dire passivation cinétique (probablement passivation ayant lieu cinétiquement mais non prévue thermodynamiquement)  
 On utilise ce phénomène lors de l'anodisation de l'aluminium : on forme de l'alumine qui protège l'aluminium de la corrosion.

A.5. La protection d'un métal  $M_1$  contre la corrosion peut se faire en le recouvrant d'un autre métal  $M_2$ . Cette opération peut être réalisée par électrolyse dont l'étude préalable nécessite de tracer les courbes intensité-potentiel des électrodes utilisées.

A.5.1. Décrire le montage expérimental à effectuer pour tracer une courbe intensité-potentiel.

**Solution:** Il faut un montage à trois électrodes :



A.5.2. Qu'appelle-t-on anode et cathode dans une cellule électrochimique ? Dans le cas de l'électrolyse de l'eau acidifiée par de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) avec des électrodes inattaquables (platine), faire le schéma de l'expérience en précisant le nom de chaque électrode et l'équation de la réaction qui s'y déroule.

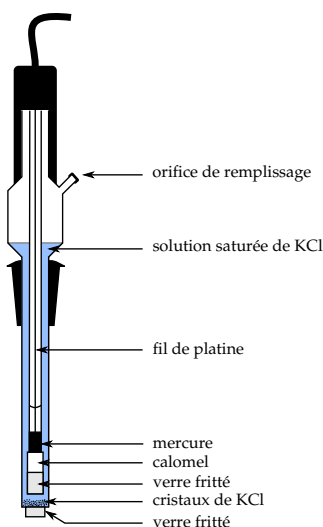
**Solution:**

- L'anode est l'électrode qui est siège de la réaction d'oxydation ;
- La cathode est l'électrode qui est le siège de la réduction.

Dans ce cas, on fait l'électrolyse de l'eau, il y a production de dioxygène à l'anode (borne +, réaction  $6 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^-$ ) et de dihydrogène à la cathode (borne -, réaction  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ).

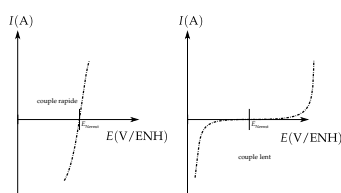
A.5.3. Citer et décrire précisément une électrode de référence usuelle pour ce type d'étude. Expliquer, en justifiant qualitativement, pourquoi cet appareil constitue une électrode de référence.

**Solution:** Une électrode de référence usuelle est une électrode Ag/AgCl qui trempe dans une solution saturée de KCl, ou une électrode au calomel saturée. Ce sont des électrodes de référence car le potentiel ne dépend que de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  qui est tabulée (la solubilité de KCl est tabulée).



A.6. Suivant la nature des espèces Ox et Red et celle de l'électrode utilisée, les systèmes électrochimiques sont qualifiés de rapides ou de lents : expliquer.

**Solution:** En théorie, pour une solution contenant un mélange des deux espèces Ox et Red, si le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de Nernst, il doit y avoir une oxydation. En pratique, si la surtension à appliquer pour observer un courant d'oxydation est élevée, le système est lent, à l'inverse, si l'oxydation a lieu dès que le potentiel est supérieur au potentiel de Nernst, le système est dit rapide.



A.7. Donner les différents modes de transport de matière qui ont lieu lors d'une électrolyse et en déduire l'expression du flux de matière et celle du courant d'électrolyse en explicitant chaque terme introduit.

**Solution:** Il y a la migration, la diffusion et la convection comme modes de transport de matière. Je ne sais pas quelle était l'expression attendue pour le courant d'électrolyse.

A.8. Pour déterminer la conductivité d'une solution, on réalise des mesures à l'aide d'une cellule de conductivité. Expliquer le principe de ce type de mesures.

**Solution:** Pour une mesure de conductivité, on applique une tension alternative entre deux plaques de platine platiné et on mesure la résistance à l'aide d'un pont de Kohlrausch.

A.9. Donner deux exemples d'application de la conductimétrie autres que la détermination de la conductivité d'une solution.

**Solution:** On peut faire un dosage conductimétrique, ou des mesures de grandeurs thermodynamiques (produit de solubilité par exemple).

## B. QUELQUES CAS D'ÉLECTRODÉPOSITION DE MÉTAUX.

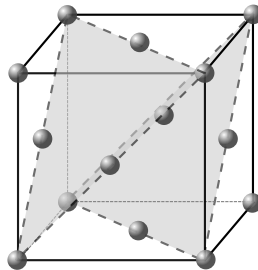
B.1. Donner les configurations électroniques des atomes de nickel ( $Z = 28$ ) et du cuivre ( $Z = 29$ ) dans leur état fondamental.

**Solution:** On utilise les règles de Klechkowski :



B.2. Le nickel et le cuivre cristallisent dans un réseau cubique faces centrées. Dessiner la maille d'un tel réseau.

**Solution:**

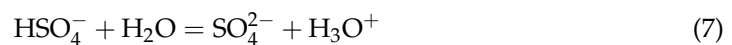


Les plans grisés sont les plans d'empilement.

B.3.

B.3.1. Pour réaliser un dépôt de cuivre mat, on peut utiliser un bain qui contient 200 g/L de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) et 50 g/L d'acide sulfurique et effectuer l'électrolyse avec comme anode une électrode de cuivre. Sachant que la valeur du pH est proche de 1,5, déterminer les concentrations des espèces ioniques en solution.

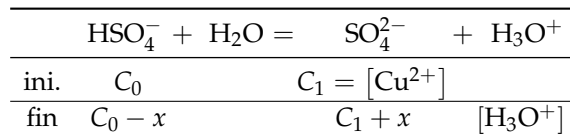
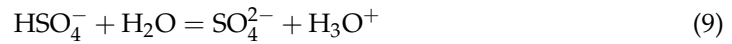
**Solution:** Comme le pH vaut 1,5, on en déduit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solubilité du sulfate de cuivre pentahydraté est supérieure à 200 g/L, il est donc totalement dissocié, on en déduit  $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4}} = \frac{200}{249,7} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équilibre acido-basique est dicté par :



La concentration initiale en hydrogénosulfate est donnée par (la première acidité est forte) :

$$C_0 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{50}{98,1} = 50,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (8)$$

Le pH est dicté par l'équilibre :



On doit donc résoudre l'équation suivante :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](C_1 + x)}{C_0 - x} = K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) \iff \frac{10^{-1,5} \times (0,8 + x)}{50,9 \cdot 10^{-2} - x} = 10^{-1,9} \quad (10)$$

Dont la résolution donne  $x = -0,43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  on en déduit :

$$[\text{HSO}_4^-] = 50,9 \cdot 10^{-2} + 0,43 = 0,93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,8 - 0,43 = 0,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (11)$$

B.3.2. On a représenté (figure 1, page 36) une partie de la courbe intensité-surtension d'une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre en présence d'acide sulfurique. La surtension est la différence entre le potentiel de l'électrode et la valeur de son potentiel redox d'équilibre. Donner les équations des réactions ayant lieu aux électrodes pour les points repérés par des flèches A, B et C. Quel est le phénomène qui a lieu lorsque la surtension est comprise entre  $-300 \text{ mV}$  et  $-400 \text{ mV}$  ? Même question pour une valeur de surtension égale à  $1000 \text{ mV}$ .

**Solution:**

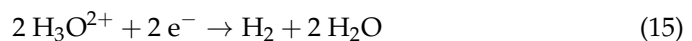
— Au point A : on est à un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre, il y a donc oxydation du cuivre :



— Au point B : on est à un potentiel légèrement inférieur au potentiel d'équilibre, il y a réduction des ions cuivre en cuivre métallique :



— Au point C, la surtension est fortement négative, on commence à effectuer la réduction du solvant en plus de la réduction des ions cuivre :



Entre  $-300$  et  $-400 \text{ mV}$ , il y a limitation du courant par diffusion depuis la solution vers l'électrode. Pour une surtension égale à  $1 \text{ V}$ , il y a aussi limitation par diffusion.

B.3.3.

B.3.3.1. On réalise l'électrolyse de cette solution, avec deux électrodes en cuivre identiques à celle utilisée à la question précédente reliées à un générateur de tension ou de courant. D'après la figure 1, indiquer la valeur de la tension mesurée entre les électrodes lorsque le courant d'électrolyse est égal à  $30 \text{ mA}$  ; donner les équations des réactions aux électrodes (on précisera si nécessaire la proportion entre les différentes réactions à une même électrode).



**Solution:** Il faut regarder l'écart de potentiel pour avoir une intensité qui soit de +30 mA et -30 mA respectivement. On lit  $\Delta E \approx 900$  mV. En réduction, il y a probablement la moitié qui sert à faire la réduction de  $H^+$  et l'autre moitié qui sert pour la réduction du cuivre.

B.3.3.2. En réalité, lors de l'expérience, la valeur de la tension mesurée entre les électrodes n'est pas égale à celle déterminée à la question précédente. Justifier ce phénomène.

**Solution:** La solution a une résistance non nulle qu'il faut prendre en compte.

B.4.

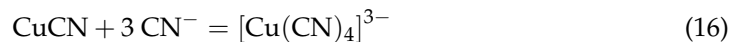
B.4.1. Pour pouvoir déposer du cuivre sur un acier qu'on confondra ici avec le fer, on réalise dans un premier temps un pré-cuivrage par électrolyse en utilisant une solution de cyanure de cuivre (I) dont le pH est compris entre 11 et 12.

On considère le cas d'une solution réalisée par dissolution des composés suivants :

composé	CuCN	NaCN	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Quantité (mol · L <sup>-1</sup> ) introduite	0,30	0,65	0,10

Le cyanure de sodium NaCN et le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont totalement dissociés en solution. Déterminer la nature et la concentration de l'espèce majoritaire pour l'élément cuivre.

**Solution:** Comme le pH est fortement supérieur au pK<sub>a</sub> de HCN, on suppose que tout est sous forme d'ions cyanures. Si on suppose que la réaction prépondérante est :



il n'y a pas suffisamment d'ions cyanure pour que la réaction soit totale. Il y a donc également formation de  $[Cu(CN)_3]^{2-}$



On a donc l'équilibres suivant à prendre en compte pour connaître la forme prédominante entre  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  et  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  :



$$x_1 \quad C_1 - 2x_1 - 3x_2 \quad x_2 \quad (20)$$

avec  $C_1 = 0,65$  mol.L<sup>-1</sup>, la concentration initiale en ions cyanures. De plus, on peut supposer que le cuivre est uniquement présent sous forme  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  et  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  ce qui donne la relation suivante :

$$x_1 + x_2 = C_0 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1} \quad (21)$$

Ce qui donne :

$$\frac{x_2}{x_1(C_1 - 2x_1 - 3x_2)} = K_{19} \iff \frac{C_0 - x_1}{x_1(C_1 - 3C_0 + x_1)} = K_{19} \quad (22)$$

$$x_1^2 K_{19} + x_1(K_{19}(C_1 - 3C_0) + 1) - C_0 = 0 \quad (23)$$

On trouve  $x_1 = 0,25$ , c'est donc  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  qui est l'espèce majoritaire et on a :

$$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1} \quad (24)$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \quad (25)$$

$$[\text{CN}^-] = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \iff \text{pCN} = 2,43 \quad (26)$$

Normalement, il faut vérifier que les hypothèses sont bonnes :

On calcule le domaine de prédominance pour les différentes espèces :

— existence pour  $\text{CuCN}$  : il y a précipitation si  $[\text{Cu}^+][\text{CN}^-] = 10^{-19,5}$ , on prend à la frontière  $[\text{Cu}^+] = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le pCN pour la précipitation correspondant est égal à  $\text{pCN} = 19$ ;

— prédominance pour  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  :  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  prédomine si à la frontière :  $\frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}{a_{\text{CuCN}}[\text{CN}^-]} = \frac{\beta_2}{\text{p}K_s} \iff \frac{0,3}{10^{-19,5}[\text{CN}^-]} = 10^{24}$  le pCN correspondant vaut  $\text{pCN} = 5,02$ ;

— prédominance pour  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  :  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  prédomine si à la frontière :  $\frac{[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}}{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- [\text{CN}^-]} = \frac{\beta_3}{\beta_2}$  le pCN correspondant vaut :  $\text{pCN} = -\log \frac{\beta_2}{\beta_3} = 4,6$ ;

— prédominance pour  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  : même raisonnement que précédemment :  $\text{pCN} = -\log \frac{\beta_3}{\beta_4} = 1,7$

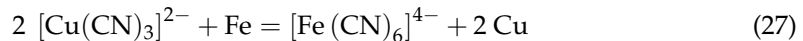
On trouve bien un pCN situé dans le domaine de prédominance de  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$

B.4.2. Expliquer qualitativement l'intérêt d'introduire en solution du carbonate de sodium.

**Solution:** La solution de carbonate permet d'augmenter la conductivité de la solution et de basifier le milieu.

B.4.3. Écrire l'équation de la réaction chimique envisageable lorsqu'on immerge le fer dans cette solution.

**Solution:** Pour qu'il y ait cuivration, on peut supposer qu'il y a réduction du cuivre et oxydation du fer.



B.4.4. Déterminer les potentiels redox des deux couples électrochimiques mis en jeu.

**Solution:**



$$\Delta_r G_{28}^\circ = -FE (\text{Cu}^+/\text{Cu}) + RT \ln \beta_3 = -FE \left( [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} / \text{Cu} \right) \quad (29)$$

$$E \left( [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} / \text{Cu} \right) = E (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) - \frac{RT \ln \beta_3}{F} \quad (30)$$

$$= 0,52 - \frac{8,314 \times 298 \ln 10^{28,6}}{96500} = -1,17 \text{ V} \quad (31)$$

Le même raisonnement pour le fer donne :

$$\Delta_r G^\circ = -2FE \left( \text{Fe}^{2+} / \text{Fe} \right) + RT \ln \beta_6 = -2FE \left( [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe} \right) \quad (32)$$

$$E \left( [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe} \right) = E \left( \text{Fe}^{2+} / \text{Fe} \right) - \frac{RT \ln \beta_6}{2F} \quad (33)$$

$$= -0,44 - \frac{8,314 \times 298 \ln 10^{37}}{2 \times 96500} = -1,53 \text{ V} \quad (34)$$

B.4.5. En déduire la valeur de la constante de l'équilibre correspondant.

**Solution:**

$$\Delta_r G_{27}^\circ = -F \left( 2E \left( [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} / \text{Cu} \right) - E \left( [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe} \right) \right) \quad (35)$$

$$= -2 \times 96500 (-1,17 + 1,53) = -69,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (36)$$

$$K_{27} = \exp \left( -\frac{\Delta_r G_{27}^\circ}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{-69,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} \right) = 1,5 \cdot 10^{12} \quad (37)$$

B.4.6. Justifier le fait qu'aucune réaction n'ait lieu lors de l'introduction de l'acier dans la solution.

**Solution:** Il doit y avoir un blocage cinétique avec au moins un des deux couples qui est lent.

B.5.

B.5.1. Le dépôt de nickel peut se faire en utilisant une solution (bain de Watts) obtenue par dissolution de sulfate et de chlorure de nickel, ainsi que de l'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Les concentrations en nickel et acide borique sont respectivement égales à 1,2 mol/L et 0,65 mol/L. Le pH de la solution est ajusté à 4,5 par ajout d'une faible quantité d'acide sulfurique. Déterminer le pH de la solution avant ajout de l'acide sulfurique.

**Solution:**

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C) = \frac{1}{2} (9,2 - \log 0,65) = 4,7 \quad (38)$$

B.5.2.

B.5.2.1. Donner l'équation de l'autre réaction qui peut avoir lieu conjointement au dépôt de nickel et les conséquences possibles de cette réaction.

**Solution:** Il peut y avoir électrolyse de l'eau qui va diminuer le rendement faradique de l'électrolyse et produire du dihydrogène. De plus le milieu va se basifier.

B.5.2.2. Dire pourquoi le pH de la solution est ajustée à une valeur proche de 4,5.

**Solution:** On veut éviter la précipitation du nickel sous forme d'hydroxyde.

B.5.2.3. Justifier pourquoi l'addition d'acide borique dans la solution permet d'éviter les effets négatifs de la réaction évoquée à la question B.5.2.1.

**Solution:** On ajoute un acide pour éviter une basification trop brusque du milieu.

B.6.

B.6.1. La réaction électrochimique du dépôt d'un métal M à partir d'une solution contenant un cation de ce métal noté  $M^{n+}$  à la concentration C supposée constante sur toute la cellule d'électrolyse, peut se faire selon le mécanisme à deux étapes élémentaires suivant :



$M_{ad}^{q+}$  représente une espèce intermédiaire adsorbée sur la surface. Les étapes 1 et 2 ont lieu respectivement sur une fraction  $\theta$  et  $(1 - \theta)$  de la surface S avec respectivement des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  qui dépendent de la surtension appliquée à l'électrode. En notant  $\Gamma$  la concentration par unité de surface de l'espèce adsorbée  $M_{ad}^{q+}$ , les vitesses des étapes 1 et 2, respectivement  $V_1$  et  $V_2$  s'écrivent :

$$V_1 = k_1 C \theta S \quad \text{et} \quad V_2 = k_2 \Gamma (1 - \theta) S \quad (41)$$

Donner les unités des constantes  $k_1$  et  $k_2$ .

**Solution:**

$$[V_1] \equiv \frac{\text{mol}}{T} \quad [C] \equiv \frac{\text{mol}}{L^3} \quad [\theta] \equiv \emptyset \quad [S] \equiv L^2 \quad (42)$$

On en déduit la dimension de  $k_1$  :  $L \cdot T^{-1} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$

$$[V_2] \equiv \frac{\text{mol}}{T} \quad [\Gamma] \equiv \frac{\text{mol}}{L^2} \quad [\theta] \equiv \emptyset \quad [S] \equiv L^2 \quad (43)$$

On en déduit la dimension de  $k_2$  :  $T^{-1} (\text{s}^{-1})$ . *Remarque* : Ici l'énoncé est flou, il ne dit pas si  $V_1$  et  $V_2$  sont des vitesses volumiques ou des vitesses de conversion. Ici, j'ai supposé que c'est des vitesses de conversion (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

B.6.2. En supposant pour l'espèce intermédiaire l'approximation de l'état quasi-stationnaire, donner l'expression de la fraction  $\theta$  et celle de la vitesse globale de la réaction en fonction des paramètres du problème. En déduire l'expression du courant total d'électrolyse I.

**Solution:** On applique l'AEQS à l'espèce  $M_{ad}^{q+}$  :

$$V_1 - V_2 = 0 \iff \theta = \frac{k_2 \Gamma}{k_1 C + k_2 \Gamma} \quad (44)$$

On en déduit :

$$I = F (pV_1 + qV_2) = nFV_1 = nFV_2 = nF \frac{k_1 C k_2 \Gamma}{k_1 C + k_2 \Gamma} S \quad (45)$$

B.6.3. Les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  sont des fonctions du potentiel E de la cathode de la forme  $k_i = k_{0i} \exp(-b_i E)$ . Montrer que suivant les valeurs des paramètres, il peut exister des domaines de potentiel pour lesquels le courant obéit à une relation de la forme :  $\log(I) = A + BE$ .

Donner en fonction des paramètres du problème, les différentes expressions de A et B en précisant à chaque fois les conditions de potentiel.

**Solution:**

$$I = nF \frac{k_{01} C k_{02} \exp(-(b_1 + b_2) E) \Gamma}{k_{01} \exp(-b_1 E) C + k_{02} \exp(-b_2 E) \Gamma} S \quad (46)$$

$$\text{Si } k_1 C \gg k_2 \Gamma \iff \log \left( \frac{k_{01} C}{k_{02} \Gamma} \right) \gg \frac{(b_1 - b_2) E}{\ln(10)} :$$

$$\log I \approx \underbrace{\log(nFSk_{02}\Gamma)}_A - \underbrace{\frac{b_2}{\ln(10)} E}_B \quad (47)$$

$$\text{Si } k_1 C \ll k_2 \Gamma \iff \log \left( \frac{k_{01} C}{k_{02} \Gamma} \right) \ll \frac{(b_1 - b_2) E}{\ln(10)} :$$

$$\log I \approx \underbrace{\log(nFSk_{01}C)}_A - \underbrace{\frac{b_1}{\ln(10)} E}_B \quad (48)$$

B.6.4.

B.6.4.1. Dans le cas du nickel, le mécanisme cinétique décrit précédemment ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux et deux autres modèles peuvent être proposés :

— Mécanisme 1 : deux étapes élémentaires suivantes :



— Mécanisme 2 : deux étapes élémentaires suivantes :



En prenant les mêmes conventions d'écriture que précédemment, écrire les expressions des vitesses de chaque étape des mécanismes 1 et 2.

**Solution:** Dans les deux cas, pour la première étape :

$$V_1 = k_{11} C \theta S \quad (53)$$

pour la deuxième étape :

$$V_2 = k_{12} \Gamma (1 - \theta) S C \quad (54)$$

B.6.4.2. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, en déduire les expressions des courants stationnaires pour les mécanismes 1 et 2.

**Solution:** On applique l'AEQS à l'espèce  $\text{NiOH}_{\text{ad}}$  :

**Mécanisme 1 :** La deuxième étape consomme autant de  $\text{NiOH}_{\text{ad}}$  qu'elle en produit, on a donc :  $V_1 \approx 0$  soit :

$$\theta \approx 0 \quad (55)$$

**Mécanisme 2 :** De manière analogue, on a

$$V_1 - V_2 = 0 \iff k_{21} C \theta S = k_{22} \Gamma (1 - \theta) S C \quad (56)$$

$$\theta = \frac{k_{22} \Gamma}{k_{21} + k_{22} \Gamma} \quad (57)$$

B.6.4.3. En déduire les expressions des coefficients A et B suivant les conditions de potentiel pour les mécanismes envisagés.

**Solution:**

**Mécanisme 1 :** Comme l'étape cinétiquement déterminante est l'étape 1, alors la vitesse d'électrolyse est quasiment égale à celle de la deuxième étape :

$$I \approx 3FV_2 = 3Fk_{12}\Gamma SC \quad (58)$$

$$\log I \approx \log(3Fk_{0,12}\Gamma SC) - \frac{b_{12}}{\ln(10)} E \quad (59)$$

**Mécanisme 2 :** Comme précédemment :

$$I = 4FCS \frac{k_{21}k_{22}\Gamma}{k_{21} + k_{22}\Gamma} \quad (60)$$

$$\log I = \log(4FCSk_{0,21}) - \frac{b_{21}}{\ln(10)} E \quad \text{si } k_{22}\Gamma \gg k_{21} \quad (61)$$

$$\log I = \log(4FCS\Gamma k_{0,22}) - \frac{b_{22}}{\ln(10)} E \quad \text{si } k_{22}\Gamma \ll k_{21} \quad (62)$$

On obtient une expression analogue à celle proposée précédemment avec deux domaines de validité.

- B.6.4.4. En faisant varier la concentration des ions nickel, on montre que pour tous les domaines de potentiels appliqués, le courant est une fonction linéaire de cette concentration. Déterminer lequel des deux mécanismes est envisageable.

**Solution:** On ne peut pas trancher car dans les deux expressions de l'intensité, on retrouve une proportionnalité entre  $I$  et  $C$ .

*Remarque :* La question est sûrement mal posée, dans les deux cas la relation est linéaire. Cependant, dans le premier cas, c'est la même relation linéaire quelle que soit le domaine de potentiel alors que dans le second cas, la relation linéaire n'est pas la même en fonction du domaine de potentiel.

## C. SYNTHÈSES DE BRILLANTEURS ORGANIQUES

### C.1.

- C.1.1. Pour obtenir des dépôts possédant des propriétés de brillance, ou simplement une répartition égale sur l'ensemble du substrat, on ajoute dans les bains électrolytiques des composés, appelés nivelants ou brillanters. On a montré que ces espèces s'adsorbent préférentiellement sur les aspérités du dépôt. Justifier leur nom de brillanter.

**Solution:** En s'adsorbant sur les aspérités, ces composés favorisent une croissance la plus régulière possible du substrat. Comme le dépôt est plus régulier (plus plan), on a donc un matériau plus brillant.

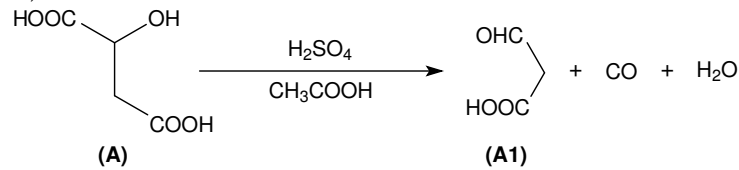
- C.1.2. Expliquer pourquoi ces composés possèdent nécessairement des groupements non saturés.

**Solution:** Il faut que ces composés puissent s'adsorber sur la surface via ce groupement non saturé.

### C.2.

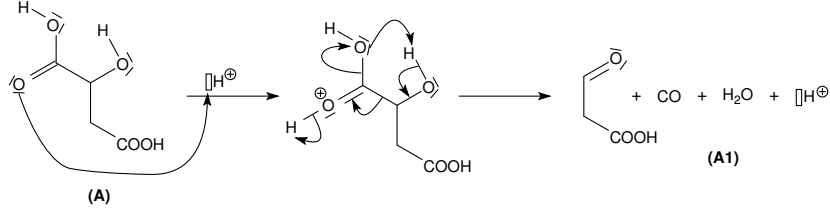
- C.2.1. Parmi les principaux brillanters, on trouve la coumarine et ses composés substitués. La coumarine peut être obtenue en présence d'acide sulfurique à partir du diacide (A) et du phénol en

solution dans l'acide acétique. La première étape est une décomposition de (A) en eau, oxyde de carbone et (A1).



Proposer un mécanisme pour cette réaction.

**Solution:**



La réaction est rendue possible par la liaison hydrogène intra-moléculaire qui permet de préorganiser la molécule dans une conformation permettant la décarboxylation.

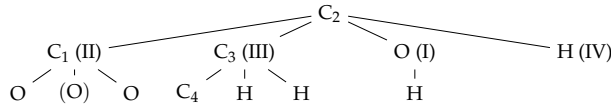
C.2.2. Donner les noms de (A) et de (A1).

**Solution:**

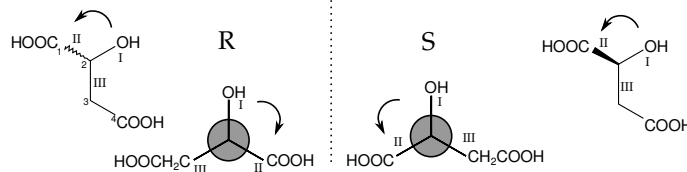
- (A) : Acide 2-hydroxybutane-1,4-dioïque (acide malique)
- (A1) : Acide 3-oxopropanoïque

C.2.3. Représenter en projection de Newman les isomères de (A) et donner leur configuration absolue.

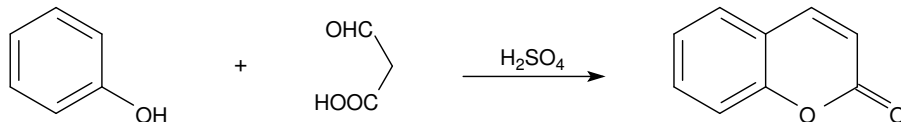
**Solution:** Pour déterminer la priorité, on utilise les règles de Cahn-Ingold et Prélog (CIP) :



Les deux isomères possibles sont représentés ci-dessous.

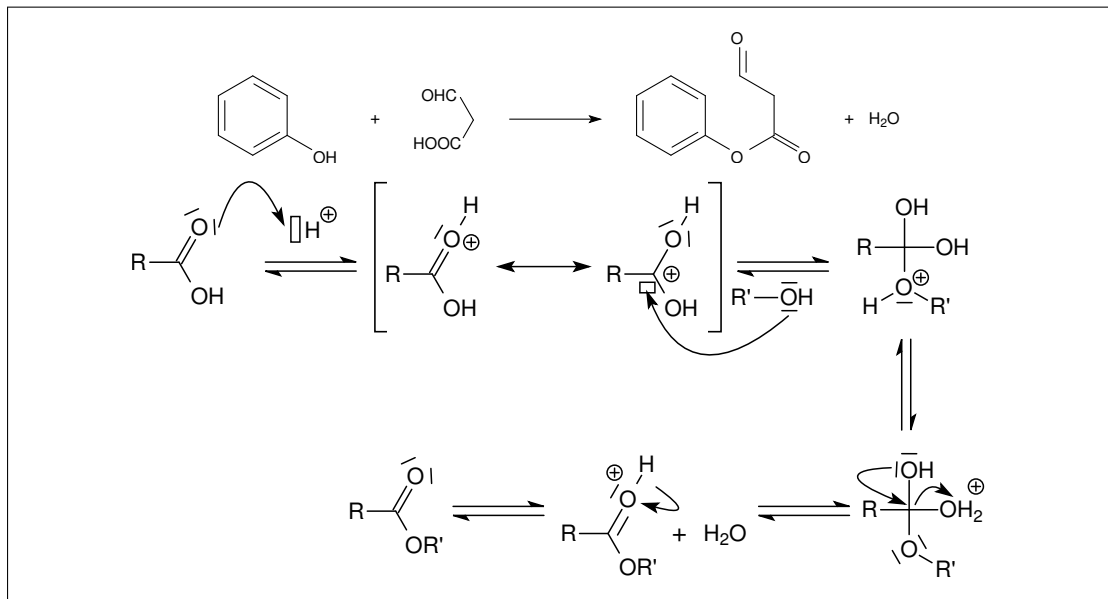


C.2.4. (A1) réagit ensuite avec le phénol en milieu acide pour donner la coumarine suivant une réaction qui fait intervenir, lors d'une première étape, une réaction d'estérification.

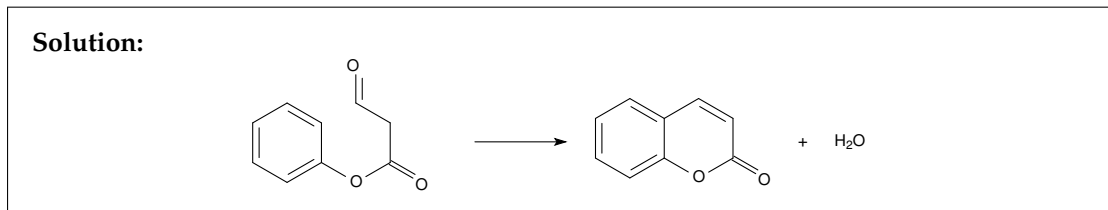


Écrire l'équation de la réaction d'estérification et détailler son mécanisme.

**Solution:**

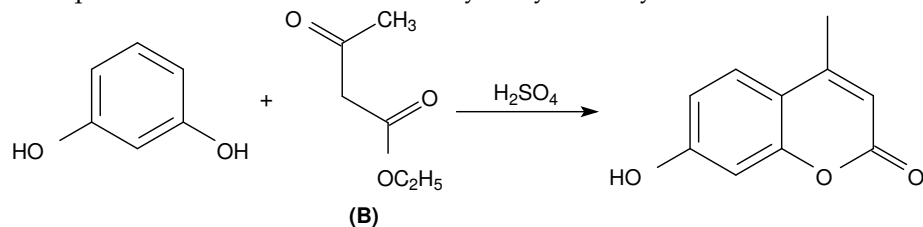


C.2.5. Écrire les équations des réactions qui conduisent au produit final.

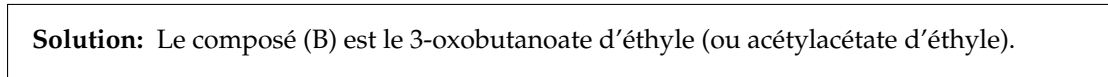


C.3.

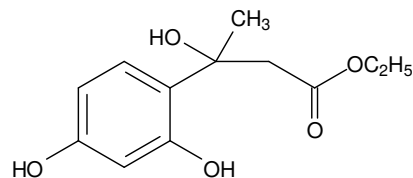
C.3.1. Une seconde méthode (synthèse de Von Pechmann) consiste à faire réagir, en milieu acide, un phénol substitué ou non avec le composé (B) ci-dessous. On considère ici la réaction de (B) avec le résorcinol qui conduit à l'obtention de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine :



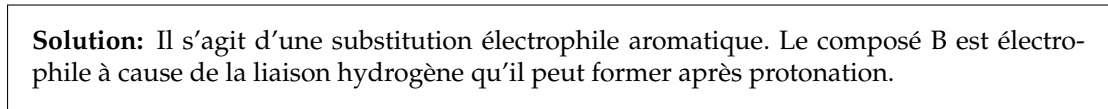
Donner le nom de (B).



C.3.2. La première étape de cette réaction conduit à la formation d'un  $\beta$ -hydroxyester (B1) :

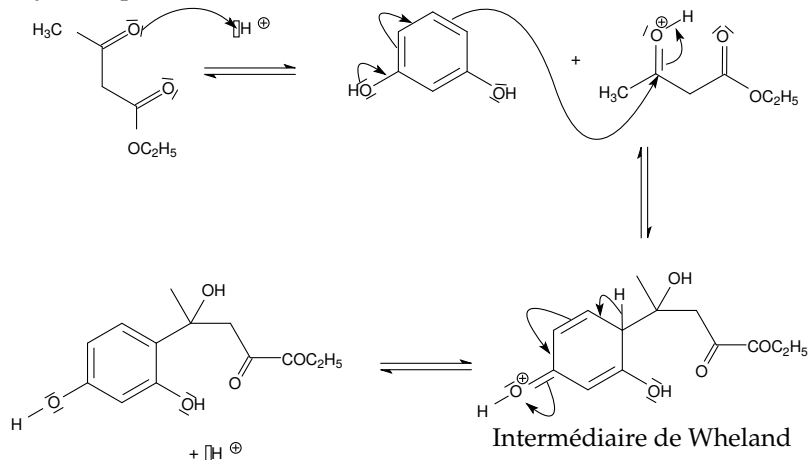


Donner la nature de cette étape et en écrire le mécanisme.

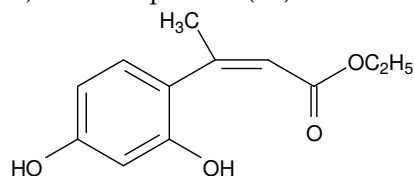




De plus, l'intermédiaire de Wheland est particulièrement stabilisé par les deux groupes hydroxy et on peut écrire de nombreuses formes mésomères.

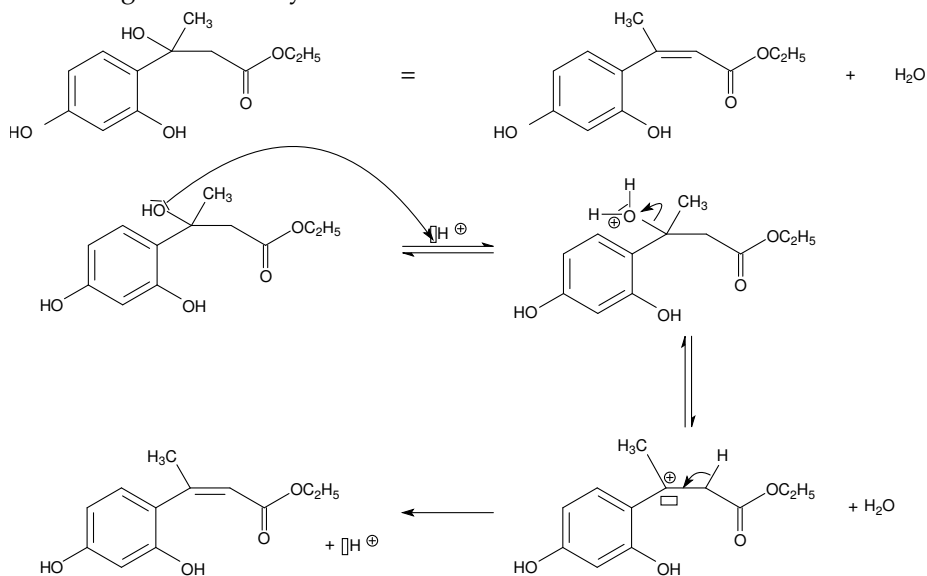


C.3.3. En milieu acide le composé (B1) donne le produit (B2) :



Écrire l'équation de la réaction et préciser son mécanisme.

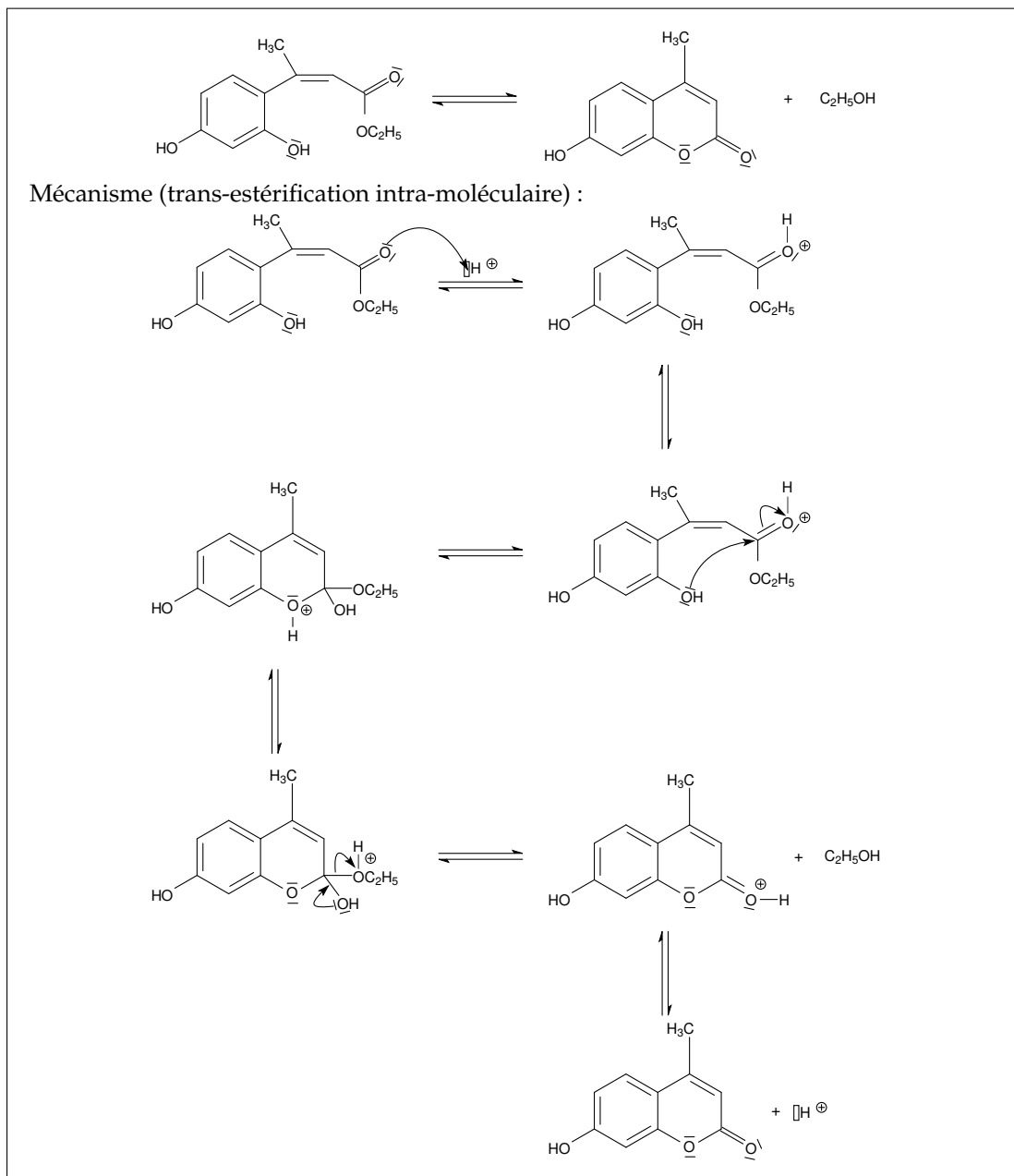
**Solution:** Il s'agit d'une déshydratation.



Ici, la régiosélectivité ne pose pas de problème car sur un des deux carbones adjacents au carbocation, il n'y a pas de dihydrogène. De plus, le carbanion est fortement stabilisé par mésomérie.

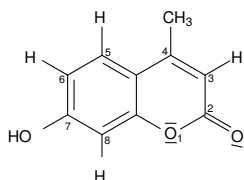
C.3.4. Enfin, toujours en milieu acide, (B2) réagit et on obtient la coumarine substituée. Écrire l'équation de la réaction et préciser son mécanisme.

**Solution:** Équation bilan :



C.3.5. En RMN du proton, préciser le nombre de signaux et leur multiplicité pour la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine.

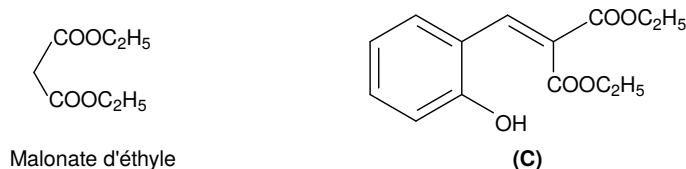
**Solution:**



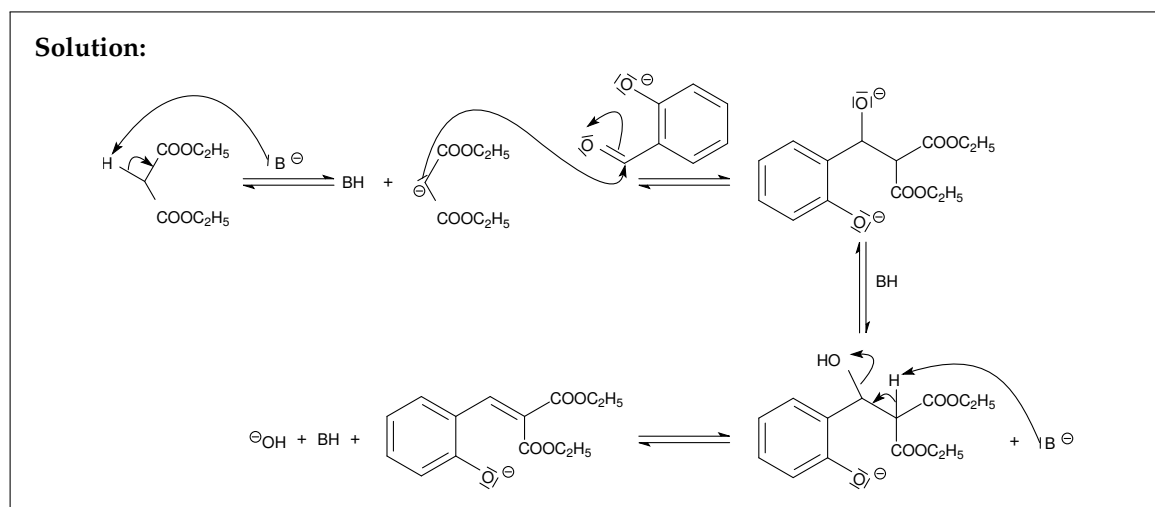
$\delta$	Intégration	Allure	$J$ (Hz)	Attribution
9,5	1	singulet large		H (hydroxy)
7,59	1	doublet	$^3J_{5,6} = 8,6$	H (C <sub>5</sub> )
6,84	1	doublet de doublet	$^3J_{5,6} = 8,6 / ^4J_{6,8} = 2,3$	H (C <sub>6</sub> )
6,72	1	doublet	$^4J_{6,8} = 2,3$	H (C <sub>8</sub> )
6,06	1	singulet		H (C <sub>3</sub> )
6,06	3	singulet		H (méthyl)

Remarque : On aurait pu prendre un simple doublet pour H (C<sub>6</sub>) et un singulet pour H (C<sub>8</sub>)

C.4. On peut également suivant une réaction appelée réaction de Knoevenagel, faire réagir en milieu basique le 2-hydroxybenzaldéhyde avec le malonate d'éthyle. On obtient le composé (C) :



Par élimination, (C) donne une coumarine substituée. Écrire les équations des réactions successives ; détailler le mécanisme de la réaction de Knoevenagel.



## Deuxième partie

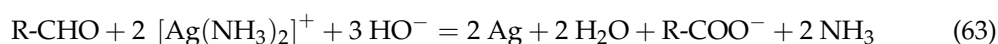
# Dépôts chimiques en voie humide

## A. GÉNÉRALITÉS

Les dépôts chimiques sont obtenus par réaction d'espèces métalliques en solution avec un réducteur également présent dans la même solution.

A.1. Donner un exemple de ce type de réaction constituant une réaction caractéristique en chimie organique. Préciser les conditions opératoires et l'équation de la réaction.

**Solution:** C'est la réaction de Tollens où un aldéhyde réduit un complexe d'argent pour former un film d'argent et un carboxylate. On opère en milieu ammoniacal :



A.2. Diagramme de Frost

Pour construire le diagramme de Frost d'un élément chimique à un pH donné, on porte en abscisse les différents degrés d'oxydation que peut posséder l'élément. Les valeurs portées en ordonnées sont en volts. Le point correspondant à l'espèce de degré d'oxydation 0 a comme ordonnée une

valeur nulle. Le point d'abscisse  $n$  (correspondant à l'espèce de degré d'oxydation  $n$ ) a une ordonnée égale à  $n \cdot E^{\circ}(n)$ , où  $E^{\circ}(n)$  est le potentiel standard apparent au pH considéré par rapport à l'électrode standard à hydrogène du couple redox constitué de l'espèce au degré d'oxydation  $n$  et de l'espèce au degré d'oxydation 0. En exemple, le diagramme de Frost pour l'oxygène à pH = 0 est représenté figure 2, page 36.

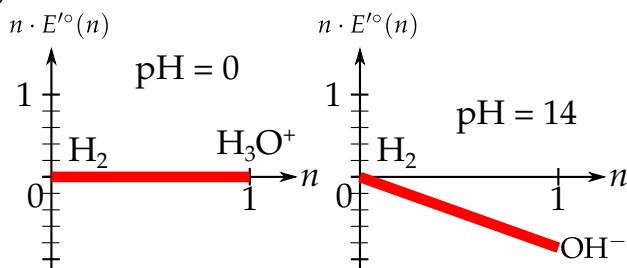
A.2.1. Préciser la signification de la pente du segment joignant deux points A (abscisse a) et B (abscisse b) dans un tel diagramme.

**Solution:** La pente du segment correspond au potentiel du couple entre les espèces aux extrémités.

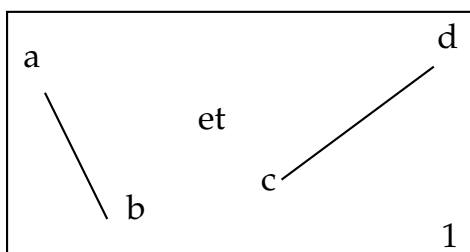
A.2.2. Construire les diagrammes de Frost de l'hydrogène à pH 0 et pH 14.

**Solution:** Les deux seules espèces à considérer sont  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2$ .

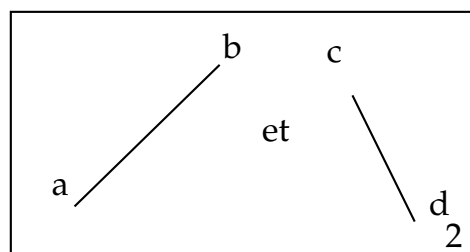
À pH = 0, le potentiel est nul et à pH = 14, le potentiel vaut  $-\frac{RT}{F \ln 10} \times 14 = -0,83 \text{ V}$ , donc on a les diagrammes suivant :



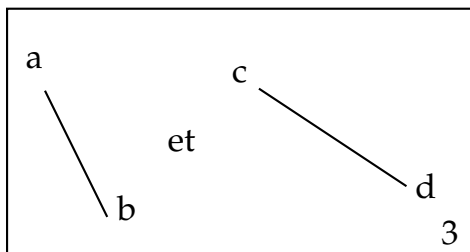
A.2.3. On considère deux couples redox b/a et d/c du même élément chimique ou non. Dire si on peut prévoir les réactions thermodynamiquement possibles suivant que les segments correspondants dans le(s) diagramme(s) de Frost sont :



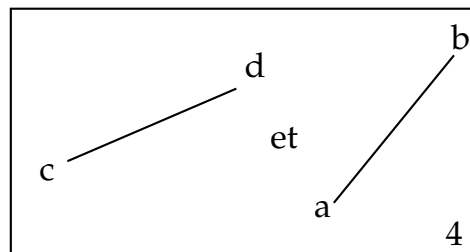
ou



ou



ou



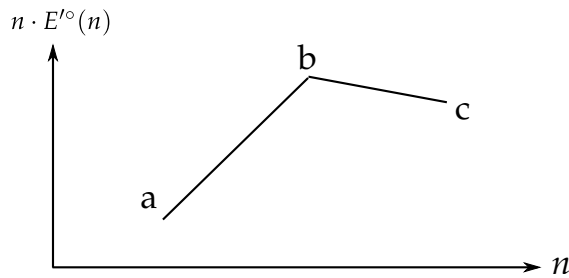
**Solution:** Dans les cas n°1 et 3 : a peut réduire d pour donner b et c. Dans le cas n°2 et 4, c peut réduire b pour donner a et d.

A.2.4. En déduire comment prévoir, grâce au diagramme de Frost d'un élément chimique, quelles sont les espèces qui peuvent thermodynamiquement être réduites ou oxydées par l'eau.

**Solution:** Les espèces qui peuvent être réduites sont celles qui ont une pente supérieure à celle du couple de l'eau dans le diagramme de Frost de l'oxygène. Les espèces qui peuvent être oxydées sont celles qui ont une pente inférieure à celle de l'eau dans le diagramme de Frost de l'hydrogène.

A.2.5. En déduire comment prévoir, grâce au diagramme de Frost d'un élément chimique, quelles sont les espèces qui peuvent thermodynamiquement se dismuter en solution aqueuse.

**Solution:** Les espèces qui peuvent se dismuter sont celles qui peuvent être simultanément oxydées et réduites. Cela correspond à des points concaves (l'espèce b se dismute sur le schéma suivant).



## B. DÉPÔT DE L'ALLIAGE NICKEL-PHOSPHORE.

Le dépôt chimique de nickel peut s'obtenir par réduction des ions Ni(II) par les ions hypophosphite  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  en solution aqueuse acide ou basique. Le dépôt obtenu est en fait un alliage de nickel et de phosphore.

B.1.

B.1.1. Le diagramme de phase du phosphore (figure 3, page 37) présente dans le domaine de température considérée trois variétés allotropiques :

- $P_{\text{noir}}$  : stable sous forte pression
- $P_{\text{rouge}}$  : stable à basse pression
- $P_{\text{blanc}}$  : métastable dans tout son domaine d'existence.

Interpréter le diagramme en précisant la nature des domaines (1 à 4), sous-domaines ( $4_1$  à  $4_5$ ), courbes ((a) à (f)) et points remarquables (A à E).

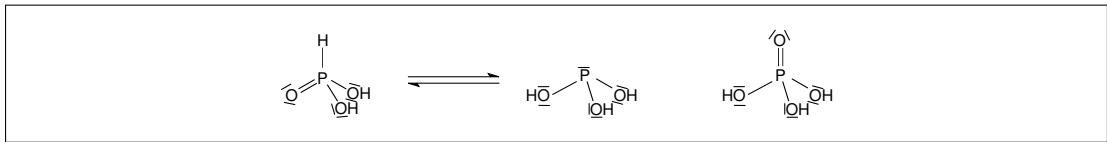
**Solution:** Les domaines correspondent aux espèces stables :

- 1 :  $P_{\text{liq}}$  ;
- 2 :  $P_{\text{g}}$  ;
- 3 :  $P_{\text{noir}}$  ;
- 4 :  $P_{\text{rouge}}$  ;

, les sous-domaines correspondent aux espèces métastables (phosphore blanc) pouvant exister. Les courbes pointillées correspondent à des transitions entre espèces dont l'une est métastable (phosphore blanc), les courbes en trait plein correspondent aux transitions entre espèces stables. A est le point critique, B et C sont des points triples. D est un point triple cinétique. E est un point quadruple cinétique (variance négative si c'était un vrai point quadruple) ou deux points triples très proches l'un de l'autre.

B.1.2. Donner les structures de Lewis des espèces  $\text{H}_3\text{PO}_3$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Solution:**

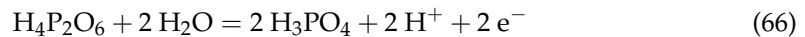
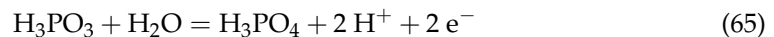
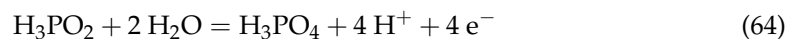


B.1.3. À l'aide du diagramme de Frost à pH égal à 0 donné (figure 4, page 37), déterminer quelles sont les espèces chimiques thermodynamiquement non stables en solution aqueuse. Pour les espèces chimiques du phosphore de degré d'oxydation supérieur à zéro et non stables en solution aqueuse, écrire les équations des réactions thermodynamiquement possibles.

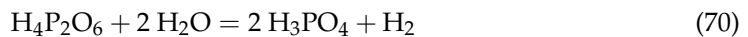
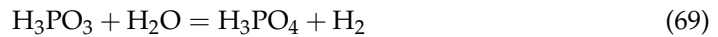
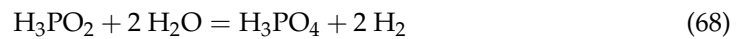
**Solution:** On regarde tous les points concaves, la constante sera d'autant plus grande que la pente est élevée donc :

- $P_2H_4$ , P et  $H_3PO_2$  se dismutent en  $PH_3$  et  $H_3PO_3$  ;
- $H_4P_2O_6$  se dismute en  $H_3PO_3$  et  $H_3PO_4$  ;
- Pour  $H_3PO_3$ , il est difficile de voir si l'espèce se dismute (point concave) ou se médismute (point convexe).

Les espèces stables possibles sont donc  $PH_3$ ,  $H_3PO_3$  et  $H_3PO_4$ . Les potentiels des deux couples sont négatifs (pente négative), seul l'oxydant du couple peut être stable. Donc  $H_3PO_4$  est la seule espèce stable en solution aqueuse, toutes les autres espèces sont oxydées.

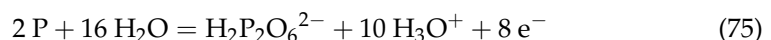
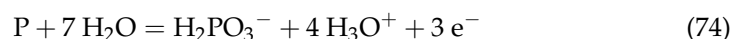
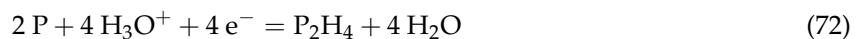
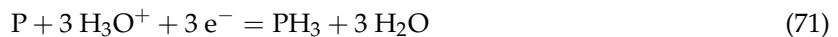


On en déduit :



B.1.4. Tracer le diagramme de Frost du phosphore à pH égal à 5 et déterminer les espèces thermodynamiquement stables en solution aqueuse.

**Solution:** Il faut regarder les espèces prédominantes à  $pH = 5$  et écrire les équations associées.



$$E'_{71}(\text{pH} = 5) = E'_{71}(\text{pH} = 0) - \frac{RT \ln(10)}{F} \text{pH} = -0,11 - 5 \times 0,06 = -0,41 \text{ V} \quad (77)$$

$$E'_{72}(\text{pH} = 5) = E'_{72}(\text{pH} = 0) - \frac{RT \ln(10)}{F} \text{pH} = -0,17 - 5 \times 0,06 = -0,47 \text{ V} \quad (78)$$

$$E'_{73}(\text{pH} = 5) = E'_{73}(\text{pH} = 0) - \frac{RT \ln(10)}{F} 2\text{pH} + \frac{RT \ln 10}{nF} \text{p}K_{a,\text{H}_3\text{PO}_2} \quad (79)$$

$$= -0,36 - 10 \times 0,06 + 0,06 = -0,9 \text{ V} \quad (80)$$

$$E'_{74}(\text{pH} = 5) = E'_{74}(\text{pH} = 0) - \frac{RT \ln(10)}{F} \frac{4}{3} \text{pH} + \frac{RT \ln 10}{nF} \text{p}K_{a1,\text{H}_3\text{PO}_3} \quad (81)$$

$$= -0,45 - 5 \times \frac{4}{3} \times 0,06 + \frac{0,06}{3} \times 2,2 = -0,81 \text{ V} \quad (82)$$

$$E'_{75}(\text{pH} = 5) = E'_{75}(\text{pH} = 0) - \frac{RT \ln(10)}{F} \frac{10}{8} \text{pH} + \frac{RT \ln 10}{nF} \text{p}K_{a1,\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6} + \frac{RT \ln 10}{nF} \text{p}K_{a2,\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6} \quad (83)$$

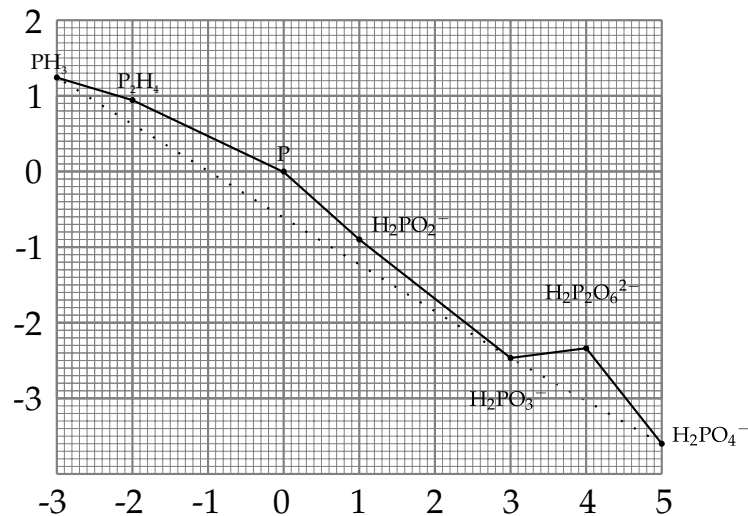
$$= -0,24 - 5 \times 0,06 \times \frac{10}{8} + \frac{0,13}{8} + \frac{0,16}{8} = -0,58 \text{ V} \quad (84)$$

$$E'_{76}(\text{pH} = 5) = E'_{76}(\text{pH} = 0) - \frac{RT \ln(10)}{F} \frac{6}{5} \text{pH} + \frac{RT \ln 10}{nF} \text{p}K_{a1,\text{H}_3\text{PO}_4} \quad (85)$$

$$= -0,38 - 5 \times 0,06 \frac{6}{5} + \frac{0,12}{5} = -0,72 \text{ V} \quad (86)$$

$$(87)$$

On peut ensuite en déduire la valeur des  $n \cdot E'(\text{pH} = 5)$  et tracer le diagramme de Frost suivant :

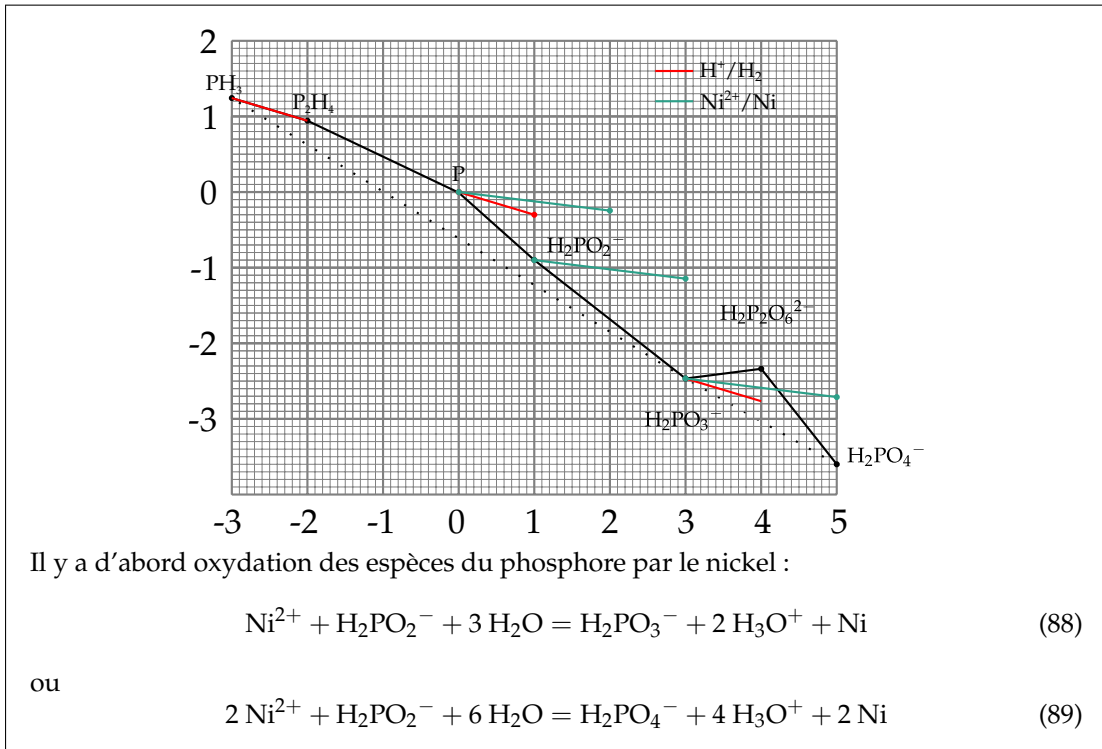


Les espèces stables sont celles qui ont un potentiel supérieur à celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  à  $\text{pH} = 5$  donc  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$  mais il se dismute en ions  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  qui sont stables. Ces deux espèces sont donc les espèces stables en milieu aqueux.

## B.2.

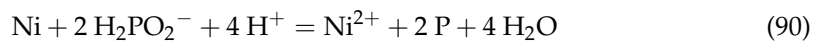
B.2.1. On considère le dépôt dans un bain de  $\text{pH}$  égal à 5 contenant des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et des ions hypophosphite. Les ions nickel sont obtenus par dissolution totale de chlorure de nickel. Superposer au diagramme précédent, le diagramme de Frost du nickel où on ne considère que le métal et les ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Indiquer quelles sont les réactions thermodynamiquement envisageables.

**Solution:** Remarque : J'ai reporté les pentes pour que l'on puisse les comparer plus simplement.



B.2.2. Expérimentalement, il a été constaté qu'aucune espèce du phosphore au degré d'oxydation cinq n'est formée dans ces bains lors du dépôt. En revanche, la quantité d'ions hypophosphite consommée est environ trois fois plus grande que celle de nickel. Une partie de cet excès correspond à la formation de phosphore P qui se trouve dans le dépôt. Écrire l'équation de la réaction correspondante. En déduire l'effet d'une diminution du pH sur la quantité de phosphore dans le dépôt.

**Solution:** Il peut y avoir réduction des ions hypophosphite par le Nickel en phosphore :



Lorsque le pH diminue, l'équilibre est déplacé vers la droite donc va augmenter la quantité de phosphore formé.

B.2.3. La quantité de phosphore dans le dépôt (entre 7 et 15 % en atomes) ne permet pas à elle seule de justifier l'excès d'hypophosphite consommé. Écrire l'équation de la réaction qui peut expliquer l'écart.

**Solution:** Il peut y avoir réduction de  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  également.

B.3.

B.3.1. Dans le cas d'un bain basique de pH égal à 10 obtenu par dissolution d'hypophosphite de sodium et d'hydroxyde de sodium, quelle est la concentration maximale d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  pouvant exister dans la solution? Expliquer pourquoi cette quantité ne permet pas de réaliser des dépôts de façon industrielle. Proposer dans ce cas un moyen qui permette d'avoir une solution suffisamment concentrée.

**Solution:** Il faut calculer la concentration à laquelle l'hydroxyde de nickel précipite. Ici, le pH est fixé à 10, la concentration en ions hydroxyde est donc égale à :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (91)$$



Il y a précipitation si :

$$[\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > 10^{-pK_s} \quad (92)$$

$$\Leftrightarrow [\text{Ni}^{2+}] > \frac{10^{-pK_s}}{[\text{OH}^-]^2} \quad (93)$$

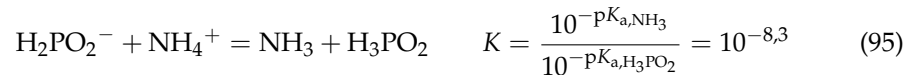
$$\Leftrightarrow [\text{Ni}^{2+}]_{\text{prec}} > \frac{10^{-13,8}}{10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (94)$$

La concentration maximale est trop faible pour que ce soit exploitable à l'échelle industrielle. Pour augmenter la concentration en ions nickel, on peut essayer de déplacer l'équilibre avec un équilibre de complexation.

B.3.2.

B.3.2.1. On considère un bain obtenu par dissolution totale d'hypophosphite de sodium (0,2 mol/L) et de chlorure d'ammonium (0,6 mol/L). Calculer le pH de cette solution.

**Solution:** On suppose que l'équilibre de contrôle est le suivant :



Comme la constante de réaction est très petite, on peut supposer que l'avancement est très faible devant les deux concentrations initiales :

$$\frac{x^2}{(0,2 - x)(0,6 - x)} = 10^{-8,3} \quad (96)$$

$$\Leftrightarrow \frac{x^2}{0,6 \times 0,2} = 10^{-8,3} \quad (97)$$

$$x = \sqrt{10^{-8,3} \times 0,2 \times 0,6} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (98)$$

On vérifie l'hypothèse initiale :  $2,45 \cdot 10^{-5} \ll 0,2/0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On en déduit la valeur du pH :

$$\text{pH} = pK_{a+} + \log \left( \frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_2]} \right) = 1,0 + \log \left( \frac{0,2}{2,45 \cdot 10^{-5}} \right) = 4,9 \quad (99)$$

*Remarque :* On peut utiliser le couple ammonium/ammoniac pour calculer le pH, on obtient le même résultat.

B.3.2.2. On ajuste le pH de ce bain à 10 par ajout de soude, puis on ajoute du chlorure de nickel (0,1 mol/L). Donner la forme majoritaire sous laquelle se trouve l'élément nickel. Vérifier alors que l'hydroxyde de nickel ne précipite pas.

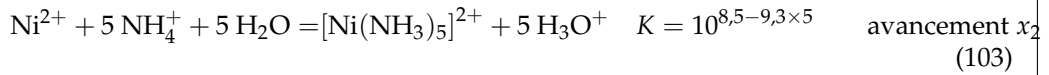
**Solution:** Il faut faire un raisonnement analogue à celui déjà mené pour Cu/Cu(CN)<sub>n</sub>. Le pH est égal à 10 donc le rapport Ammoniac/ammonium doit être égal à :

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - pK_a} = 10^{0,7} \approx 5 \quad (100)$$

Donc initialement :

$$\frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4^+]_0} = 5 \Leftrightarrow [\text{NH}_3]_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{NH}_4^+]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (101)$$

On suppose que c'est la formation du complexe pentaammine qui est la réaction prépondérante et que le milieu reste tamponné :



L'écriture d'un tableau d'avancement pour les deux réactions permet de voir que pour que le ratio ammonium/ammoniac soit constant on doit avoir :

$$\frac{[\text{NH}_3]_0 - 5x_1}{[\text{NH}_4^+]_0 - 5x_2} = \frac{0,5 - 5x_1}{0,1 - 5x_2} = 5 \iff x_1 = 5x_2 \quad (104)$$

En utilisant cette relation, on peut ré-écrire la constante d'équilibre pour la première réaction :

$$\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \times [\text{NH}_3]^5} = \frac{6x_2}{[\text{Ni}^{2+}] (0,5 - 25x_2)} = 10^{8,5} \quad (105)$$

En supposant que les ions nickel sont majoritairement sous forme de complexe pentaammine :  $6x_2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \iff x_2 = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  On en déduit :

$$\frac{0,1}{[\text{Ni}^{2+}] \times 0,0833} = 10^{8,5} \quad (106)$$

$$\iff [\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,1}{0,0833 \times 10^{8,5}} = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [\text{Ni}^{2+}]_{\text{prec}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (107)$$

Avec la complexation, on a bien évité la précipitation du nickel.

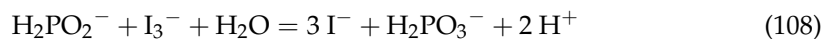
B.4. Ces bains nécessitent des contrôles de la température et des concentrations des ions en solution. Les concentrations en ions hypophosphite ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) et phosphite ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ) sont déterminées par dosage iodométrique.

Les espèces du phosphore de degré +I sont oxydées à l'état d'oxydation +III par des ions triiodure ( $\text{I}_3^-$ ) en excès puis l'excès d'ions triiodure est dosé par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . On opère en milieu acidifié par l'acide chlorhydrique en excès.

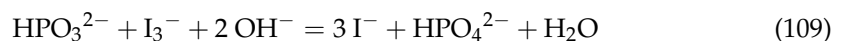
Les espèces du phosphore de degré +III sont oxydées par les ions triiodure en excès à l'état d'oxydation +V puis l'excès de triiodure est dosé par les ions thiosulfate. Pour ce dosage la solution initiale est neutralisée par de l'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ).

B.4.1. Écrire les équations des réactions qui ont lieu suivant le dosage considéré.

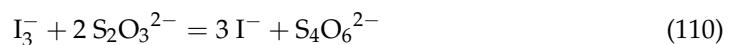
**Solution:** En milieu acide :



En milieu basique :

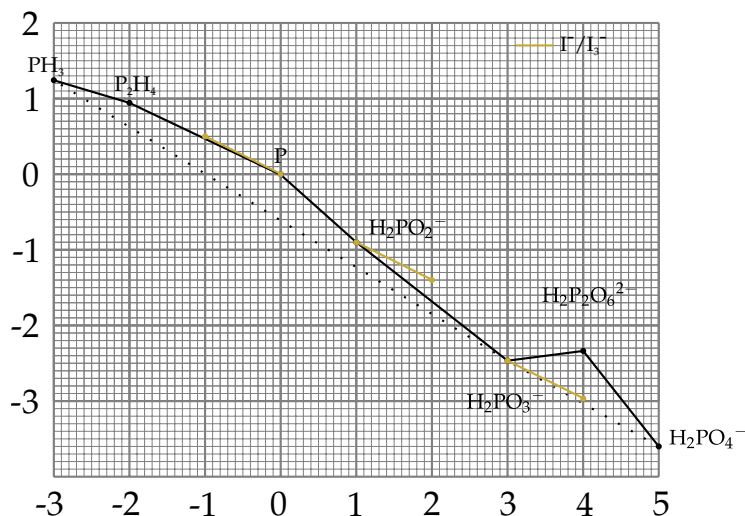


Puis :



B.4.2. Justifier le mode opératoire qui permet de doser sélectivement les ions hypophosphite.

**Solution:**



En milieu acide, la pente du couple  $I_3^-/I^-$  est supérieure à celle de  $H_2PO_3^-/H_2PO_2^-$  mais inférieure à celle de  $H_2PO_3^-/H_2PO_4^-$ .

On peut donc oxyder les ions hypophosphite sans oxyder les ions  $H_3PO_3$  et plus on basifie le milieu, plus on diminue le potentiel P(III)/P(V) ce qui permet d'oxyder le phosphore au degré III en milieu basique.

- B.4.3. Proposer deux méthodes différentes qui permettent de déterminer le volume de thiosulfate à l'équivalence du dosage des ions triiodure en excès.

**Solution:** On peut détecter l'équivalence de manière colorimétrique avec de l'empois d'ami-don. On peut également faire un dosage potentiométrique à intensité imposée.

## Troisième partie

# Traitement de surfaces

## A. PRÉPARATIONS DE SURFACE.

Les premières étapes des traitements de surfaces consistent généralement à nettoyer les substrats des pollutions minérales et organiques qui les recouvrent. Ces étapes peuvent être mécaniques (polissage), chimiques ou électrochimiques.

- A.1. Proposer une méthode chimique pour éliminer les graisses.

**Solution:** On peut faire un rinçage à l'acétone ou à l'ammoniac, ou .. utiliser du savon.

- A.2.

- A.2.1. L'aluminium laissé à l'air se couvre d'alumine plus ou moins hydratée. On considère de l'aluminium recouvert par de l'hydroxyde de formule  $Al(OH)_3$ ; justifier le fait qu'on peut nettoyer l'aluminium soit par traitement avec de la soude, soit par traitement avec un acide fort.

**Solution:** Cet hydroxyde d'aluminium peut soit donner des ions  $Al^{3+}$  en milieu acide, soit des ions  $Al(OH)_4^-$  en milieu basique.

A.2.2. La solubilité du chlorure d'aluminium est égale à  $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . On décape des plaques d'aluminium par une solution acidifiée par de l'acide chlorhydrique régulièrement ajouté. Calculer la valeur maximale du pH de cette solution si l'on veut dissoudre l'hydroxyde d'aluminium sans que la concentration en ion aluminium ne dépasse une valeur égale à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Déterminer alors la concentration maximale en ions chlorure permise pour cette solution sans que le chlorure d'aluminium solide apparaisse.

**Solution:** On cherche la valeur du pH telle que :

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = K_s \quad (111)$$

$$\Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-32,7}}{0,1}} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (112)$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,7 \cdot 10^{-11}} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (113)$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = 3,4 \quad (114)$$

Il faut ensuite déterminer le  $K_s$  de  $\text{AlCl}_3$ . Si la limite de solubilité est atteinte, la concentration en aluminium est égale à :

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{C}{M_{\text{AlCl}_3}} = \frac{70}{27,0 + 35,5 \times 3} = 52,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (115)$$

$$(116)$$

La valeur du  $K_s$  est alors égale à :

$$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{Cl}^-]^3 = 27 [\text{Al}^{3+}]^4 = 2,04 \quad \text{car } [\text{Cl}^-] = 3 [\text{Al}^{3+}] \quad (117)$$

La concentration en ions chlorures doit donc être inférieure à  $\sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2,04}{10}} = 2,73 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour éviter qu'il y ait précipitation du chlorure d'aluminium.

A.3.

A.3.1. Il est possible de déterminer la concentration  $C$  d'un acide sans réaliser de dosage mais en déterminant sa masse volumique (ou sa densité).

Expliquer pourquoi il est impossible de calculer a priori la masse volumique du mélange  $L$  d'un liquide  $L_1$  de masse  $m_1$  et de volume  $V_1$  avec un liquide  $L_2$  de masse  $m_2$  et de volume  $V_2$ .

**Solution:** Lors d'un mélange de deux liquides, le volume molaire de chacun des deux constituants peut varier. Donc le volume final du mélange ne peut pas être prédit a priori.

Soit le mélange de  $n_1$  moles du liquide  $L_1$  et de  $n_2$  moles du liquide  $L_2$ .

A.3.2. Exprimer le volume  $V$  du mélange  $L$  en fonction des volumes molaires partiels des deux liquides  $L_1$  et  $L_2$ , notés respectivement  $\bar{U}_1$  et  $\bar{U}_2$ . Exprimer la relation qui relie  $\bar{U}_1$  avec  $V$  et  $n_1$ .

**Solution:**

$$V = n_1 \bar{U}_1 + n_2 \bar{U}_2 \quad (118)$$

Par définition :

$$\bar{U}_1 = \left. \frac{\partial V}{\partial n_1} \right|_{n_2, T, P} \quad (119)$$

A.3.3. On considère un volume  $V$  d'une solution de  $L_2$  dans  $L_1$ . La concentration de  $L_2$  est notée  $C$ .  
Montrer que :

$$\bar{U}_2 = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial C} \right|_{T,P,n_1} \quad (120)$$

**Solution:**

$$\bar{U}_2 = \left. \frac{\partial V}{\partial n_2} \right|_{n_1,T,P} = \left. \frac{\partial V}{\partial C} \right|_{n_1,T,P} \left. \frac{\partial C}{\partial n_2} \right|_{n_1,T,P} = \left. \frac{\partial V}{\partial C} \right|_{n_1,T,P} \frac{1}{V} \quad (121)$$

A.3.4. Dans le cas d'une solution dans un solvant  $S$ , il est parfois utile de caractériser celui-ci par la valeur de sa propriété (ici le volume) molaire à l'état pur, la propriété correspondante du soluté est alors caractérisé par une valeur molaire apparente. En notant  $V^\circ$  le volume molaire du solvant et  $\bar{U}_a$  le volume molaire apparent du soluté, exprimer le volume du mélange  $V$ .

**Solution:**

$$V = n_S \bar{U}_S + n_{\text{soluté}} \bar{U}_{\text{soluté}} \quad (122)$$

$$\approx n_S V^\circ + n_{\text{soluté}} \bar{U}_a = n_S V^\circ + C V \bar{U}_a \quad (123)$$

A.3.5. On donne les résultats expérimentaux concernant le volume molaire apparent  $\bar{U}_a$  du chlorure d'hydrogène HCl en solution aqueuse à 25 °C en fonction de sa concentration  $C$ .

$C/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,58	1,14	1,74	2,89	4,40	6,08	7,21	7,65	8,99
$\bar{U}_a/\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$	18,86	19,09	19,31	19,63	19,97	20,28	20,45	20,51	20,71

Montrer que  $\bar{U}_a$  suit une relation en fonction de  $C^{1/2}$  de la forme :  $\bar{U}_a = \alpha + \beta C^{1/2}$ . Déterminer  $\alpha$  et  $\beta$ .

**Solution:** On trace  $\bar{U}_a$  en fonction de  $C^{1/2}$ . On trouve une relation affine avec

$$\alpha = 18,22 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \beta = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ L}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-3/2} \quad (124)$$

Le coefficient de corrélation vaut  $R^2 = 0,9998$ .

A.3.6. En déduire le volume molaire limite  $\bar{U}_a^\circ$  de HCl en solution infiniment diluée.

**Solution:** Le volume molaire infiniment dilué est égal à la valeur de  $\alpha$  soit  $18,22 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A.3.7. Sachant que la masse volumique de l'eau à 25 °C est égale à  $997,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , déterminer la densité par rapport à l'eau à 25 °C, d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à  $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Solution:** Il faut commencer par calculer le volume molaire de l'eau :

$$V^\circ = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho} = 18,0 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (125)$$

Ensuite, il faut calculer le volume molaire de l'acide chlorhydrique pour une concentration égale à  $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

$$\bar{U}_a = \alpha + \beta C^{1/2} = 18,22 + 0,83 \times 2 = 19,88 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (126)$$

Ensuite, il faut trouver la quantité de matière d'eau telle que le volume total soit égal à 1 litre.

$$n_{\text{eau}} \times V^\circ + C \times 1 \times \bar{U}_a = 1 \iff n_{\text{eau}} = \frac{1 - C \times \bar{U}_a}{V^\circ} = \frac{1 - 4 \times 19,88 \cdot 10^{-3}}{18,0 \cdot 10^{-3}} = 51,14 \text{ mol} \quad (127)$$

La masse correspondante est égale à :

$$m = n_{\text{eau}} \times M_{\text{eau}} + C_{\text{HCl}} \times V \times M_{\text{HCl}} = 51,14 \times 18,0 + 4,0 \times 1 \times 36,5 = 1066,5 \text{ g} \quad (128)$$

La densité est donc égale à :

$$d = \frac{1066,5}{999,9720} = 1,0665 \quad (129)$$

*Remarque :* On utilise couramment la densité de l'eau à 4 °C  $d_{\text{eau}}(4 \text{ °C}) = 999,9720 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  pour le calcul de la densité.

## B. NITRURATION.

Pour augmenter la dureté en surface de métaux, on peut réaliser des dépôts en surface de composés tels les nitrures.

B.1. Déterminer l'enthalpie libre standard à 298 K de la réaction de nitruration du fer :



**Solution:**

$$\Delta_r H_{130}^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (\text{Fe}_4\text{N}) = 2 \times -10,9 = -21,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (131)$$

$$\Delta_r S_{130}^\circ = 2 S^\circ (\text{Fe}_4\text{N}) - S^\circ (\text{N}_2) - 8 S^\circ (\text{Fe}) = 2 \times 158,5 - 191,6 - 8 \times 27,3 \quad (132)$$

$$= -93,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (133)$$

$$\Delta_r G_{130}^\circ = \Delta_r H_{130}^\circ - T \Delta_r S_{130}^\circ = -21,8 + 298 \times 93,0 \cdot 10^{-3} = 5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (134)$$

B.2. Calculer la constante de l'équilibre correspondant à 298 K et donner la pression en diazote lorsque l'équilibre est atteint à 298 K. Conclure sur la stabilité du nitrure de fer à 298 K à l'air sous pression atmosphérique.

**Solution:**

$$K_{130} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{130}^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5,9 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 9,2 \cdot 10^{-2} \quad (135)$$

L'équilibre est peu déplacé vers la droite, le nitrure de fer n'est donc pas stable sous pression atmosphérique.

B.3. Préciser l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre.

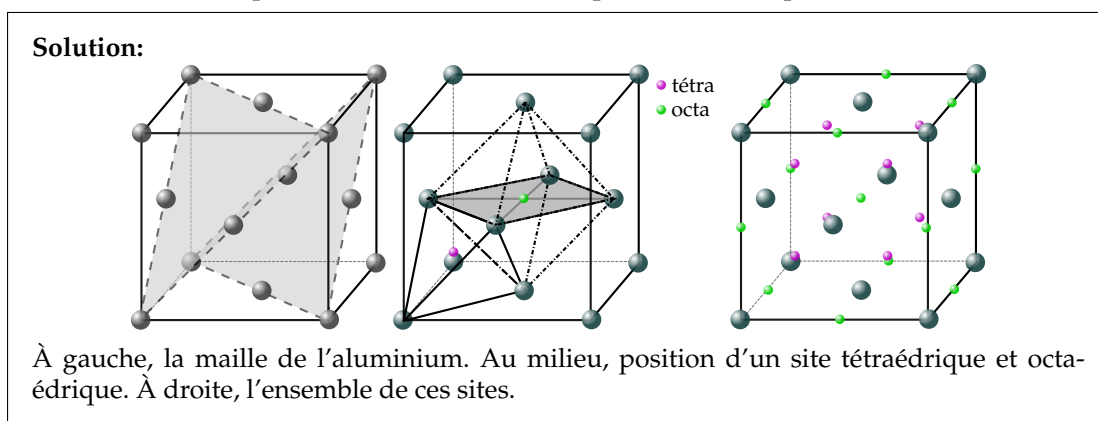
**Solution:** Une augmentation de température favorise l'équilibre dans le sens endothermique (loi de Van't Hoff) c'est à dire dans le sens indirect.

B.4. Conclure sur la possibilité d'obtenir  $\text{Fe}_4\text{N}$  par réaction chimique du fer avec le diazote. Proposer une méthode pour réaliser un dépôt de  $\text{Fe}_4\text{N}$  sur un substrat en fer.

**Solution:** En général, pour la nitruration, on effectue l'échauffement avec un LASER sous atmosphère d'azote (formation d'un plasma et d'ions), en faisant une trempe dans un bain de sels de cyanures ou dans un milieu libérant de l'azote gazeux.

B.5.

B.5.1. Suivant la quantité d'azote dans le métal, il est possible d'avoir une simple implantation d'azote dans les sites du réseau métallique. Il est possible d'obtenir un nitrure d'aluminium de formule  $\text{AlN}$  pour lequel l'azote se place dans des sites du réseau de la maille cubique face centrée de l'aluminium sans que le paramètre de cette maille soit fortement modifié. Représenter la maille de l'aluminium en repérant tous les sites octaédriques et tétraédriques.



B.5.2. Calculer la taille maximale d'un atome pouvant occuper un site octaédrique de l'aluminium ; même question pour un site tétraédrique.

**Solution:** Pour un site octaédrique, il y a contact sur une des arêtes du cubes :

$$2r_{\text{Al}} + 2r_{\text{N}} \leq a \quad (136)$$

or il y a contact entre les aluminium sur la diagonale d'une des faces du cube :

$$a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2r_{\text{Al}} \quad (137)$$

donc

$$r_{\text{Al}} + r_{\text{N}} \leq \frac{2}{\sqrt{2}} r_{\text{Al}} \quad (138)$$

$$\Leftrightarrow r_{\text{N}} \leq r_{\text{Al}} (\sqrt{2} - 1) \quad (139)$$

Pour un site tétraédrique, il y a contact selon la grande diagonale du cube :

$$r_{\text{Al}} + r_{\text{N}} \leq a \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (140)$$

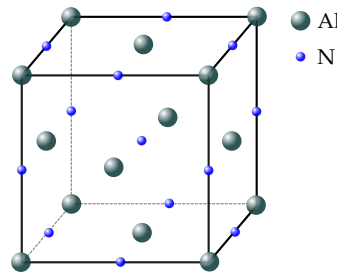
$$\Leftrightarrow r_{\text{N}} \leq r_{\text{Al}} \left( \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) \quad (141)$$

Ces conditions imposent

$$r_{\text{N,octa}} \leq 0,059 \text{ nm} \quad r_{\text{N,tétra}} \leq 0,032 \text{ nm} \quad (142)$$

B.5.3. En déduire dans quel site l'azote se trouve et dessiner la maille de ce nitrure d'aluminium.

**Solution:** La maille sera moins distordue si l'azote se place dans les sites octaédriques. Le nitrure d'aluminium a donc une structure de type NaCl.

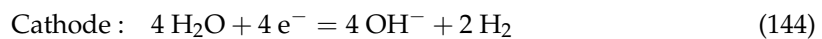
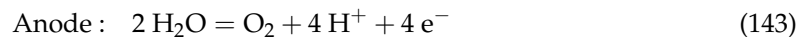


## C. LA CATAPHORÈSE.

Pour protéger un métal de la corrosion, il est possible de le recouvrir d'un vernis obtenu par polymérisation. Une des méthodes électrochimiques très utilisée est la cataphorèse qui consiste à électrolyser l'eau d'une solution contenant un sel soluble (par exemple NaR ou R'Cl) d'un composé thermopolymérisable. Pendant l'électrolyse de l'eau, il y a précipitation sur l'électrode d'une espèce organique qui ensuite polymérise par chauffage.

C.1. Pour que l'espèce polymérisable devienne insoluble et se dépose à la cathode pendant l'électrolyse, indiquer quelle doit être sa nature et écrire les équations des réactions électrochimique et chimique qui ont lieu.

**Solution:** Il y a formation d'un cation qui est ensuite réduit à la cathode :



C.2. Préciser comment on peut contrôler l'épaisseur du dépôt qui se forme.

**Solution:** Il faut contrôler la durée de l'électrolyse.

C.3. Quel inconvénient représente la réaction d'électrolyse de l'eau vis-à-vis du métal à recouvrir et du dépôt ?

**Solution:** Il faut la pièce à recouvrir soit conductrice et le milieu est corrosif pour la pièce. Il faut contrôler le pH du bain (acidification à l'anode, basification à la cathode).

C.4.

C.4.1. Au lieu de déposer le composé polymérisable à la cathode, il est également possible de réaliser une opération identique à l'anode (on parle alors d'anaphorèse). Dans ce cas, quelle est la nature du sel soluble à utiliser ?

**Solution:** Il faut alors utiliser un anion qui va être oxydé à l'anode.

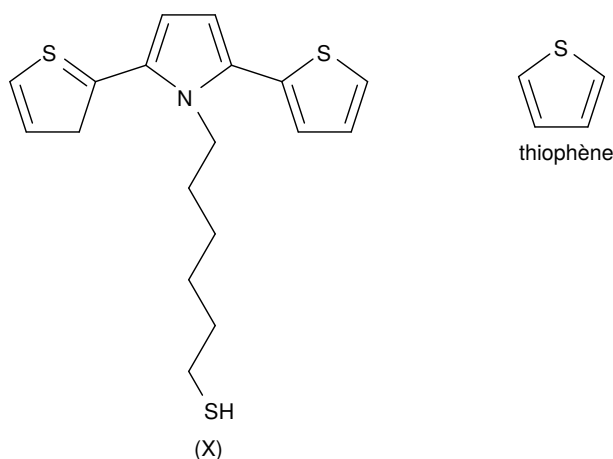
C.4.2. Expliquer pourquoi cette technique présente encore plus d'inconvénients que la cataphorèse.



**Solution:** La pièce à protéger est alors l'anode. On peut donc directement oxyder (corroder) la pièce que l'on veut protéger .. de la corrosion.

## D. DÉPÔT DE POLYMÈRE CONDUCTEUR.

Plutôt que de déposer le polymère sur la surface des métaux, une nouvelle voie a été proposée dans laquelle ce sont les monomères qui, dans un premier temps, sont greffés à la surface en utilisant l'affinité des groupements thiol (-SH) pour les métaux, puis en réalisant dans une seconde étape la polymérisation des greffons. Le composé (X) en est un exemple et c'est ce dérivé qui permet d'avoir un polymère conducteur greffé sur la surface de métaux. Nous en étudions la synthèse partielle ci-dessous.



Ce composé est obtenu à partir du thiophène.

D.1. Justifier le caractère aromatique du thiophène.

**Solution:** Un des doublets non liant du thiophène contribue à l'aromaticité du cycle. Il y a donc  $6 e^- \pi$  sur cette molécule plane : elle aromatique.

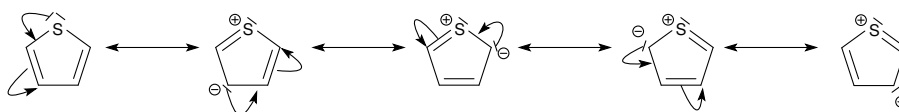
D.2. L'aromaticité du thiophène, définie en fonction des valeurs des énergies de résonance  $E_R$ , est inférieure à celle du benzène :  $E_R(\text{thiophène}) < E_R(\text{benzène})$ .

Indiquer à quoi correspondent ces énergies de résonance et quelles sont les justifications de cet ordre.

**Solution:** L'énergie de résonance est la différence d'énergie potentielle entre la molécule et ses sous-unités constitutives de moindre énergie potentielle. Le soufre est plus électronégatif que le carbone, la délocalisation de ses électrons est donc moins importante que pour le benzène.

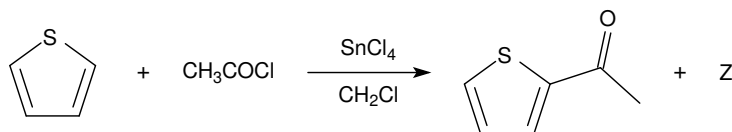
D.3. Écrire les formes limites du thiophène.

**Solution:**



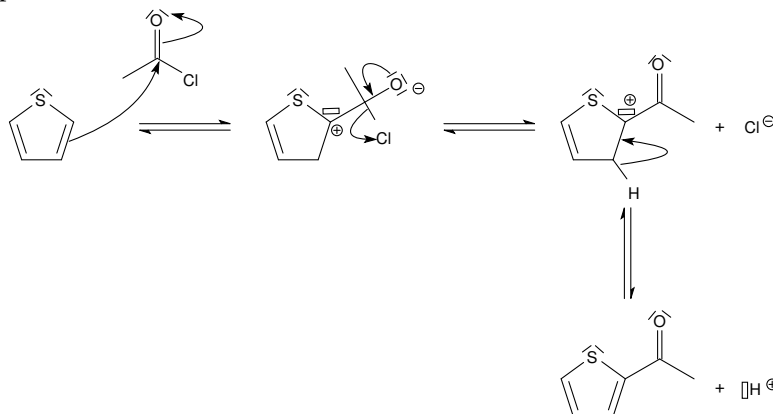
D.4.

D.4.1. La première étape de la synthèse de (X) est l'obtention de (A) par réaction du thiophène avec le chlorure d'acétyl en présence de tétrachlorure d'étain en solution dans le dichlorométhane anhydre :



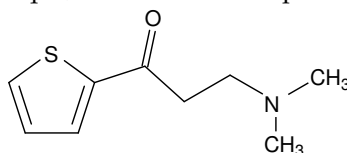
Proposer un mécanisme pour cette étape et donner la formule du composé Z.

**Solution:** Il s'agit d'une acylation de Friedel et Craft. Le produit Z formé est de l'acide chlorhydrique.



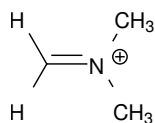
D.4.2.

D.4.2.1. Ensuite, (A) est dissous dans une solution alcoolique acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré à laquelle on a ajouté du méthanal et de la diméthylamine. Par chauffage à reflux et neutralisation par l'ammoniaque, on obtient le composé (B) :

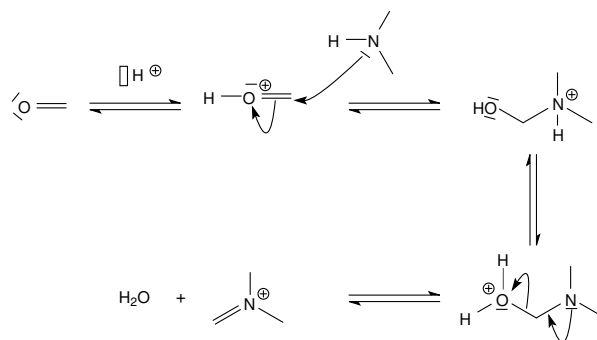


(B)

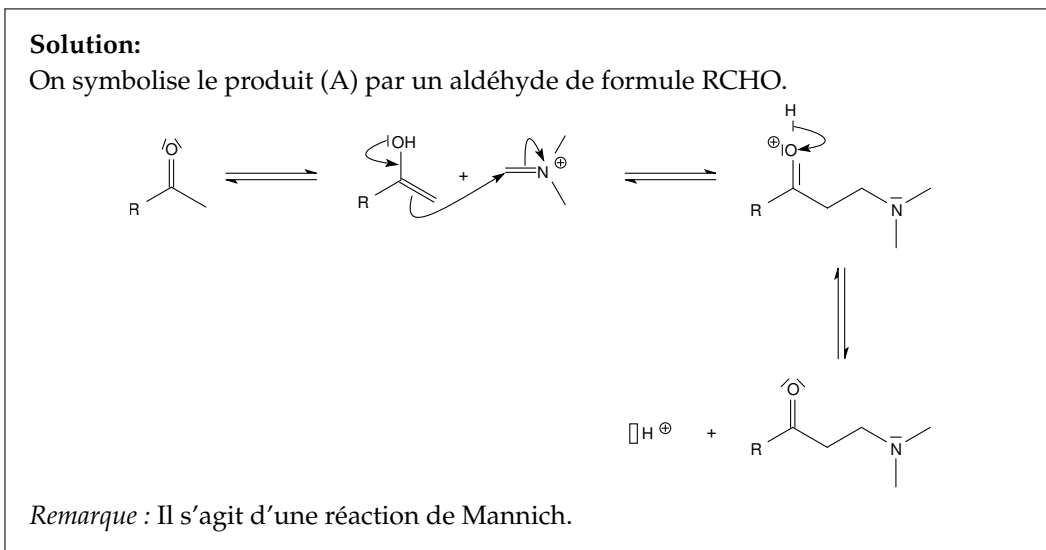
Le mécanisme fait intervenir un ion iminium qui provient de la réaction du méthanal avec le sel de l'amine. Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de l'ion iminium ci-dessous.



**Solution:**

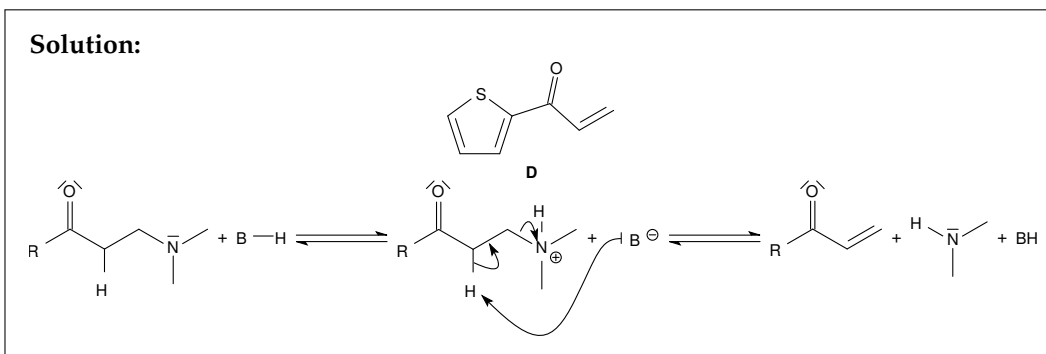
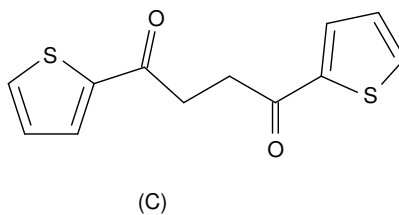


D.4.2.2. Écrire le mécanisme de la réaction de l'ion iminium avec (A) qui, après neutralisation, conduit à (B).

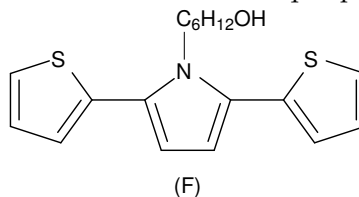


D.4.3.

D.4.3.1. En solution dans le diméthylformamide à température ambiante, on mélange (B), (A) et du cyanure de sodium. Au cours de la réaction qui produit le composé (C), une étape fait intervenir un accepteur de Michaël (D) obtenu à partir de (B) par une réaction d'élimination. Proposer une structure pour (D) et écrire le mécanisme d'élimination conduisant à (D).



D.4.3.2. Le composé  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ , noté (E) réagit en quantité équimolaire avec (C) en solution dans le benzène, en présence d'un excès d'acide acétique, pour donner (F).

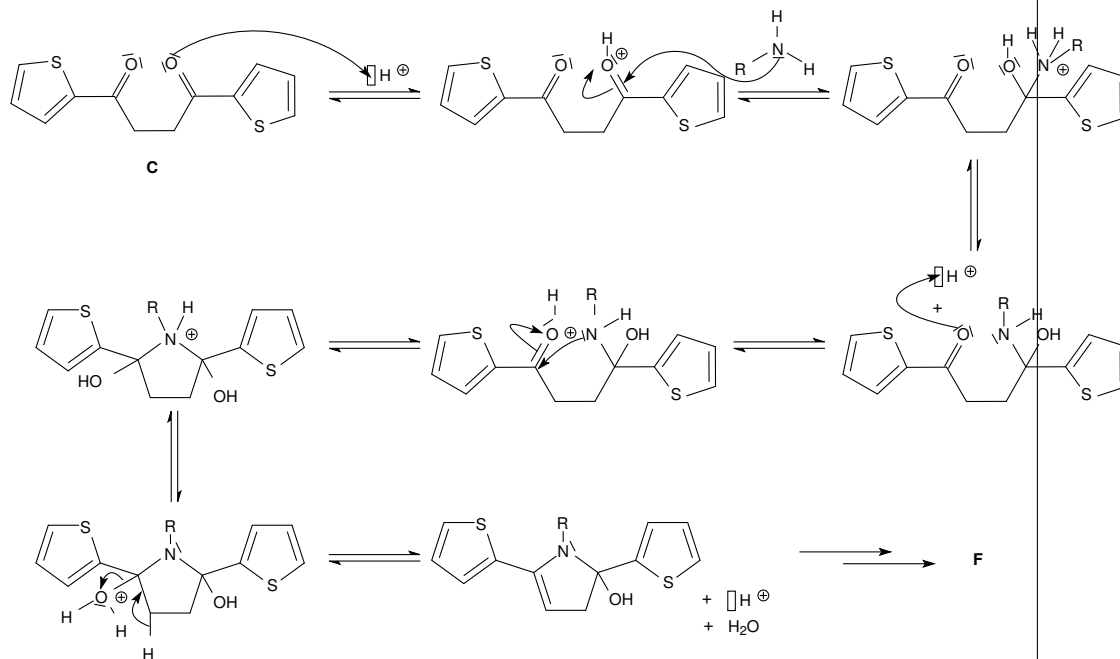


Donner le nom de (E).

**Solution:** (E) est le 6-aminohexan-1-ol.

D.4.3.3. Écrire le mécanisme de la réaction entre la fonction amine et les fonctions cétones, conduisant à la formation de (F).

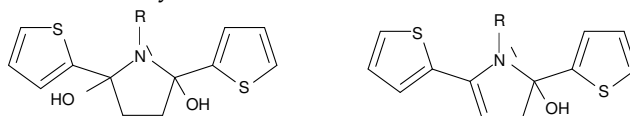
**Solution:**



On a simplifié l'étape de déshydratation qui passe plus probablement par un carbocation. (cf question C.3.3. Remarque : Il s'agit d'une réaction de Paal Knorr.

D.4.4. En réalité, le produit (F) est minoritaire et un autre composé (G) est majoritairement obtenu. Ce composé (G) est transformé en (F) par chauffage à reflux dans une solution de soude dans l'éthanol. Donner la formule de (G) et proposer un mécanisme pour la réaction conduisant à (F) à partir de (G).

**Solution:** On peut proposer les deux structures suivantes, le mécanisme de formation est une  $E_{1cb}$  pour effectuer la déshydratation.



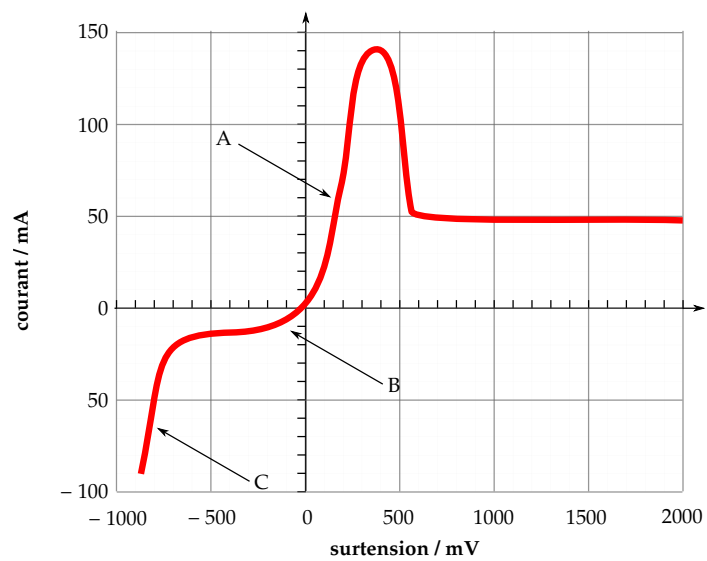


Figure 1 – Courbe intensité-surtension d'une électrode de cuivre.

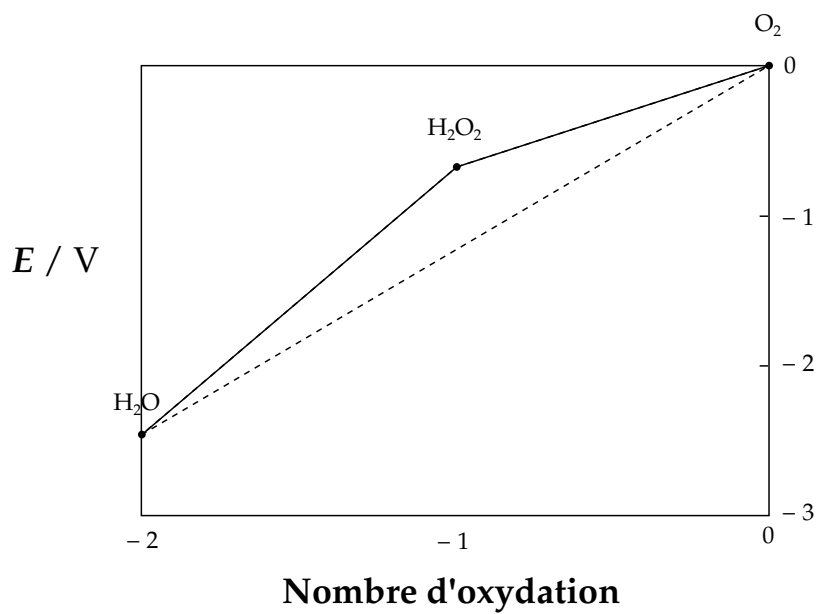


Figure 2 – Diagramme de Frost de l'oxygène à pH = 0.

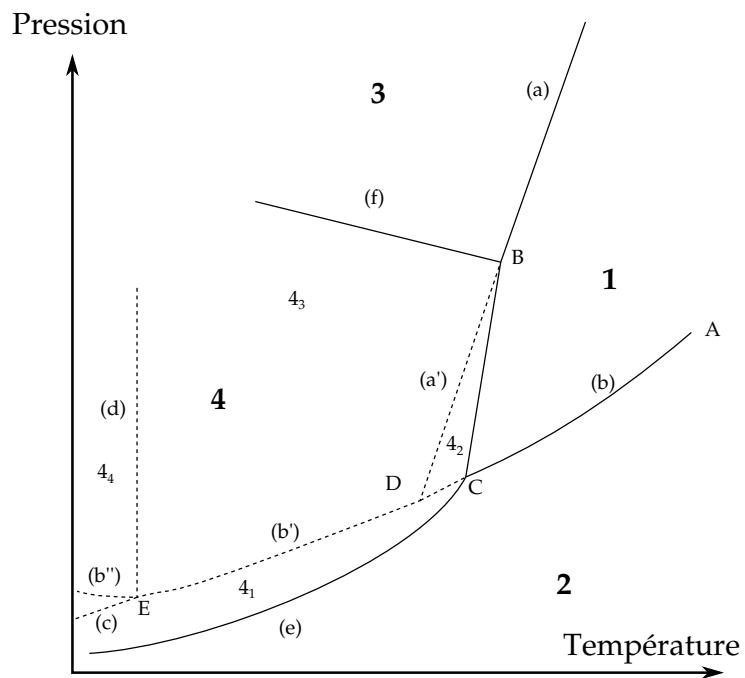


Figure 3 – Diagramme de phase du phosphore.

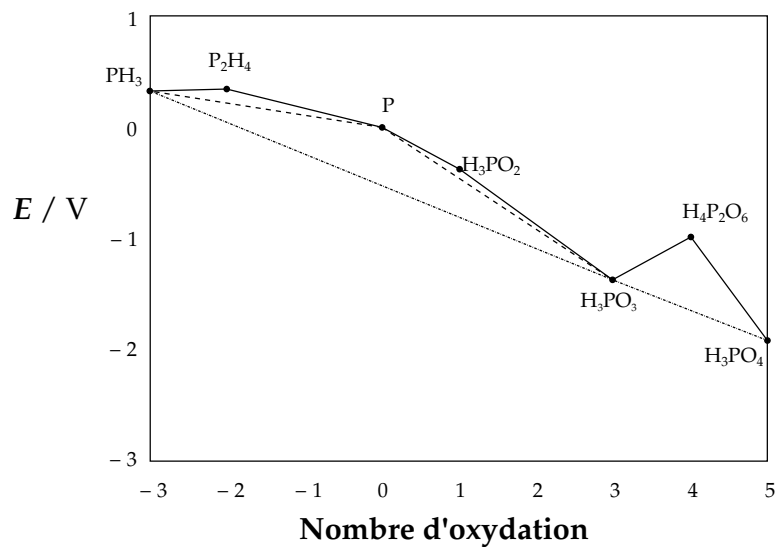


Figure 4 – Diagramme de Frost du phosphore à  $\text{pH} = 0$ .