

SESSION 2010

**AGREGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : SCIENCES PHYSIQUES
Option A : PHYSIQUE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

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

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

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

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

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

Tournez la page S.V.P.

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 : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

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 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	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$.	$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
N ₂ (g)		191,6
Fe(s)		27,3
Fe ₄ N(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 ₂ O(l)	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	I ₃ ⁻ / I ⁻	Cu ⁺ / Cu	Cu ²⁺ / Cu(s)	S ₄ O ₆ ²⁻ / S ₂ O ₃ ²⁻	Ni ²⁺ / Ni(s)	Fe ²⁺ / Fe(s)	Al ³⁺ / Al(s)
E° / V / ESH	1,23	0,77	0,54	0,52	0,34	0,17	- 0,25	- 0,44	- 1,67

Couple redox	P(s) / PH ₃ (g)	P(s) / P ₂ H ₄ (l)	H ₃ PO ₂ / P(s)	H ₃ PO ₃ / P(s)	H ₃ PO ₄ / P(s)	H ₄ P ₂ O ₆ / P(s)
E° / V / ESH	- 0,11	- 0,17	- 0,36	- 0,45	- 0,38	- 0,24

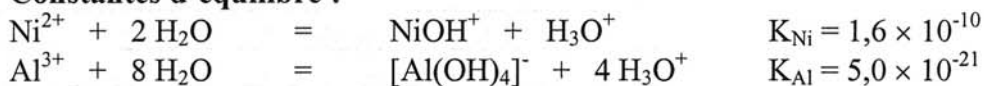
pK_a de couples acide/base dans l'eau :

Nom de l'acide	formule	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
sulfurique	H ₂ SO ₄	forte	1,9	
hypophosphoreux	H ₃ PO ₂	1,0		
phosphoreux	H ₃ PO ₃	2,2	6,7	
phosphorique	H ₃ PO ₄	2,1	7,2	12,4
hypophosphorique	H ₄ P ₂ O ₆	2,2	2,8	7,3
carbonique	H ₂ O, CO ₂	6,4	10,3	
borique	H ₃ BO ₃	9,2		
ion ammonium	NH ₄ ⁺	9,3		
cyanhydrique	HCN	9,3		

Produits de solubilité dans l'eau :

pK_s (Ni(OH)₂) = 13,8 ; pK_s (CuCN) = 19,5 ; pK_s (Al(OH)₃) = 32,7.

Constantes d'équilibre :



Constantes de stabilité des complexes, β :

complexe	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Cu (CN) ₂] ⁻	[Cu (CN) ₃] ²⁻	[Cu (CN) ₄] ³⁻
log(β)	37,0	24,0	28,6	30,3

complexe	[Ni(NH ₃)] ²⁺	[Ni(NH ₃) ₂] ²⁺	[Ni(NH ₃) ₃] ²⁺	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	[Ni(NH ₃) ₅] ²⁺
log (β)	2,7	4,9	6,6	7,8	8,5

PREMIERE PARTIE : DEPOTS ELECTROCHIMIQUES.

A. Généralités et définitions

A.1. On considère le système redox Ox / Red dont l'équation de la réaction électrochimique est : $Ox + ne^- = Red$. 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.

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

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

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.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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

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.

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

B.3.1. Pour réaliser un dépôt de cuivre mat, on peut utiliser un bain qui contient 200 g/L de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$) 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.

B.3.2. On a représenté (figure 1, page 17) 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 mV et -400 mV ? Même question pour une valeur de surtension égale à 1000 mV .

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 mA ; donner les équations des réactions aux électrodes (on précisera si nécessaire la proportion entre les différentes réactions à une même électrode).

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.

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_2CO_3
Quantité (mol.L^{-1}) introduite	0,30	0,65	0,10

Le cyanure de sodium NaCN et le carbonate de sodium Na_2CO_3 sont totalement dissociés en solution. Déterminer la nature et la concentration de l'espèce majoritaire pour l'élément cuivre.

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

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

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

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

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

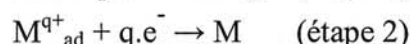
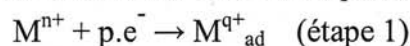
B.5.1. Le dépôt de nickel peut se faire en utilisant une solution (bain de Watts) obtenue par dissolution de sulfate et de chlorure de nickel, ainsi que de l'acide borique H_3BO_3 . Les concentrations en nickel et acide borique sont respectivement égales à 1,2 mol/L et 0,65 mol/L. Le pH de la solution 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.

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.

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

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.

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^{q+}_{ad} représente une espèce intermédiaire adsorbée sur la surface. Les étapes 1 et 2 ont lieu respectivement sur une fraction θ 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 Γ la concentration par unité de surface de l'espèce adsorbée M^{q+}_{ad} , les vitesses des étapes 1 et 2, respectivement V_1 et V_2 s'écrivent :

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

Donner les unités des constantes k_1 et k_2 .

B.6.2. En supposant pour l'espèce intermédiaire l'approximation de l'état quasi-stationnaire, donner l'expression de la fraction θ 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.

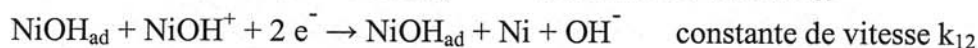
B.6.3. Les constantes de vitesse k_1 et k_2 sont des fonctions du potentiel E de la cathode de la forme $k_i = k_{0i}.exp(-b_iE)$. Montrer que suivant les valeurs des paramètres, il peut exister des domaines de potentiel pour lesquels le courant obéit à une relation de la forme :

$$\log(I) = A + BE.$$

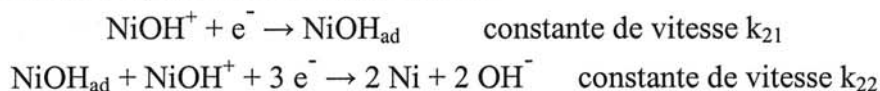
Donner en fonction des paramètres du problème, les différentes expressions de A et B en précisant à chaque fois les conditions de potentiel.

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.

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

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

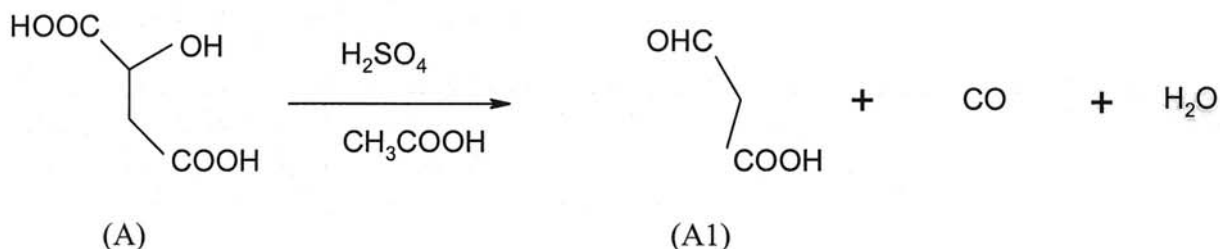
B.6.4.4. En faisant varier la concentration des ions nickel, on montre que pour tous les domaines de potentiels appliqués, le courant est une fonction linéaire de cette concentration. Déterminer lequel des deux mécanismes est envisageable.

C. Synthèses de brillanters organiques

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 brillantier.

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

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).

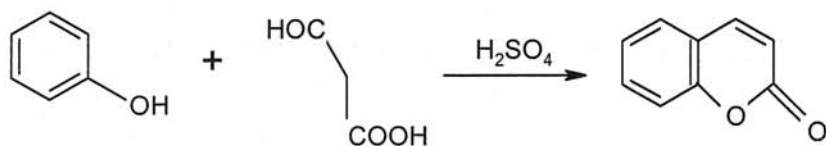


Proposer un mécanisme pour cette réaction.

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

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

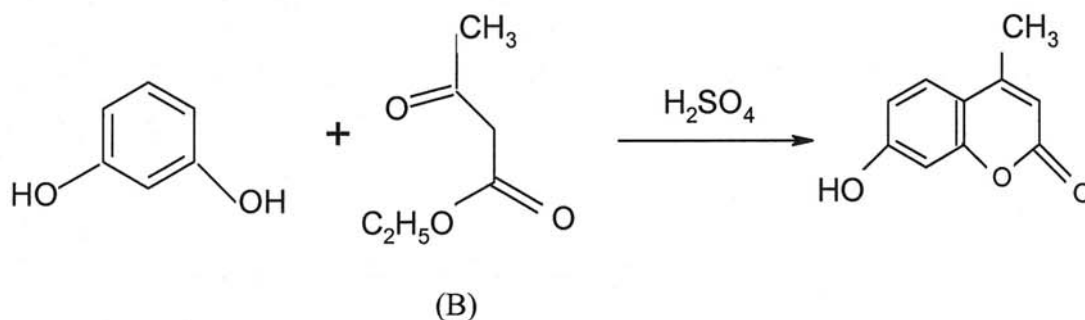
C.2.4. (A1) réagit ensuite avec le phénol en milieu acide pour donner la coumarine suivant une réaction qui fait intervenir, lors d'une première étape, une réaction d'estérification.



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

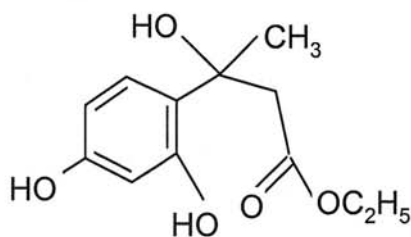
C.2.5. Écrire les équations des réactions qui conduisent au produit final.

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 :



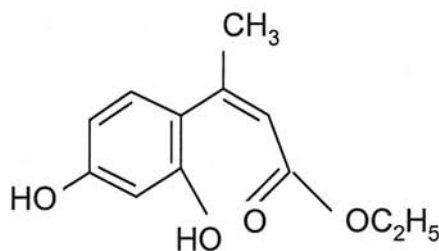
Donner le nom de (B).

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



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

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

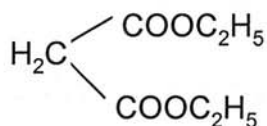


Écrire l'équation de la réaction et préciser son mécanisme.

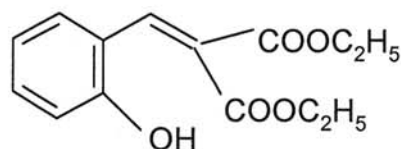
C.3.4. Enfin, toujours en milieu acide, (B2) réagit et on obtient la coumarine substituée. Écrire l'équation de la réaction et préciser son mécanisme.

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

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) :



Malonate d'éthyle



Composé (C)

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

DEUXIEME PARTIE : DEPOTS 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.

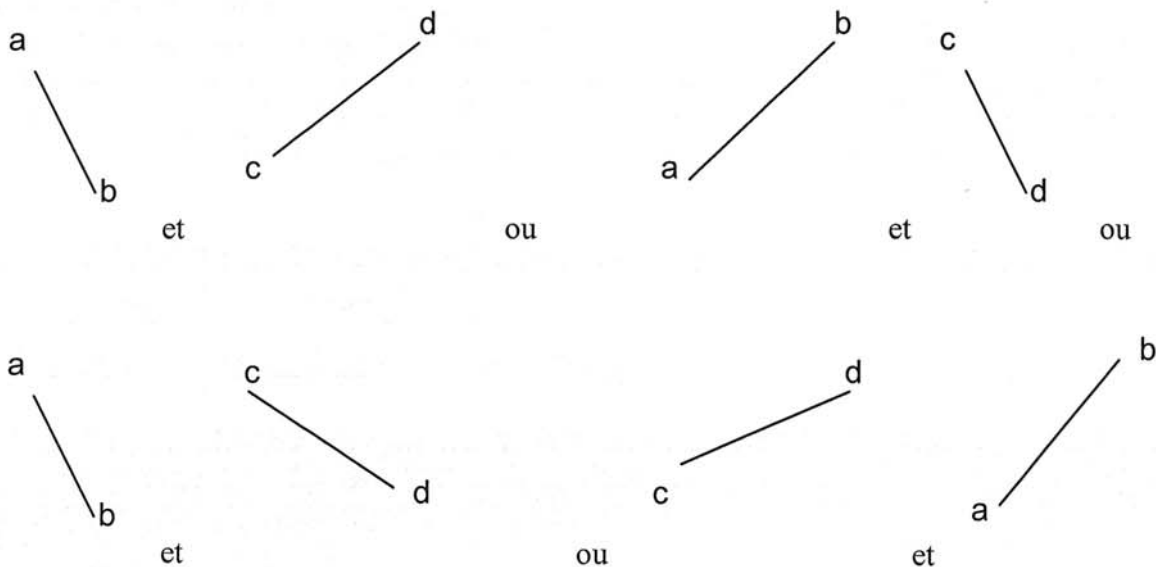
A.2. Diagramme de Frost

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 $n.E^{\circ}(n)$, ou $E^{\circ}(n)$ 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 18

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.

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

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 :



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.

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.

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 H_2PO_2^- en solution aqueuse acide ou basique. Le dépôt obtenu est en fait un alliage de nickel et de phosphore.

B1.1. Le diagramme de phase du phosphore (figure 3, page 19) présente dans le domaine de température considérée trois variétés allotropiques :

P_{noir} : stable sous forte pression

P_{rouge} : stable à basse pression

P_{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).

B.1.2. Donner les structures de Lewis des espèces H_3PO_3 et H_3PO_4 .

B.1.3. A l'aide du diagramme de Frost à pH égal à 0 donné (figure 4, page 20), 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.

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

B.2.1. On considère le dépôt dans un bain de pH égal à 5 contenant des ions 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 Ni^{2+} . Indiquer quelles sont les réactions thermodynamiquement envisageables.

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.

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.

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 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.

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.

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.

B.6. Ces bains nécessitent des contrôles de la température et des concentrations des ions en solution. Les concentrations en ions hypophosphite (H_2PO_2^-) et phosphite (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 (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 (NaHCO_3).

B.6.1. Écrire les équations des réactions qui ont lieu suivant le dosage considéré.

B.6.2. Justifier le mode opératoire qui permet de doser sélectivement les ions hypophosphite.

B.6.3. Proposer deux méthodes différentes qui permettent de déterminer le volume de thiosulfate à l'équivalence du dosage des ions triiodure en excès.

TROISIEME PARTIE : TRAITEMENTS 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.

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 $\text{Al}(\text{OH})_3$; justifier le fait qu'on peut nettoyer l'aluminium soit par traitement avec de la soude, soit par traitement avec un acide fort.

A.2.2. La solubilité du chlorure d'aluminium est égale à 70 g.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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer alors la concentration maximale en ions chlorure permise pour cette solution sans que le chlorure d'aluminium solide apparaisse.

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 .

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 .

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 $\bar{U}_2 = (1/V) (\partial V / \partial C)_{T,P,n_1}$

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° le volume molaire du solvant et \bar{U}_a le volume molaire apparent du soluté, exprimer le volume du mélange V .

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 .

$C / \text{mol.L}^{-1}$	0,58	1,14	1,74	2,89	4,40	6,08	7,21	7,65	8,99
$\bar{U}_a / \text{mL.mol}^{-1}$	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 α et β .

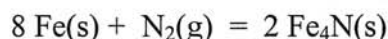
A.3.6. En déduire le volume molaire limite \bar{U}_a° de HCl en solution infiniment diluée.

A.3.7. Sachant que la masse volumique de l'eau à 25 °C est égale à 997,1 g.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 mol.L⁻¹.

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 :



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.

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

B.4. Conclure sur la possibilité d'obtenir Fe₄N par réaction chimique du fer avec le diazote. Proposer une méthode pour réaliser un dépôt de Fe₄N sur un substrat en fer.

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 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.

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

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.

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

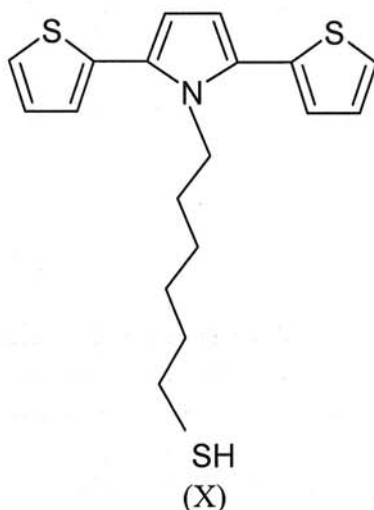
C.3. Quel inconvénient représente la réaction d'électrolyse de l'eau vis-à-vis du métal à recouvrir et du dépôt ?

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 ?

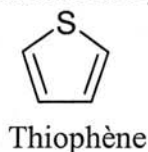
C.4.2. Expliquer pourquoi cette technique présente encore plus d'inconvénients que la cataphorèse.

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.



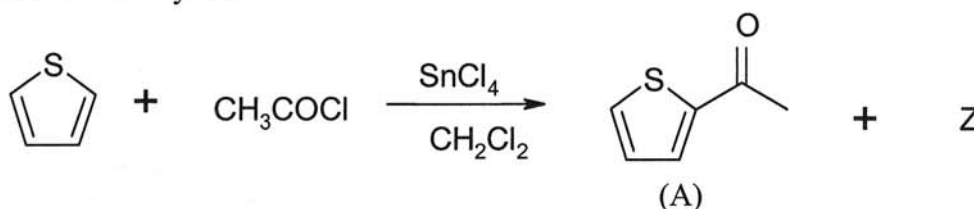
D.1. Justifier le caractère aromatique du thiophène

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.

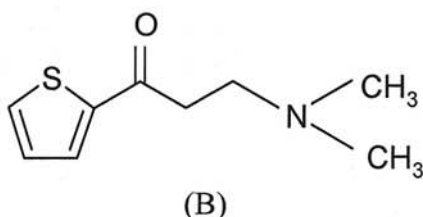
D.3 Écrire les formes limites du thiophène.

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

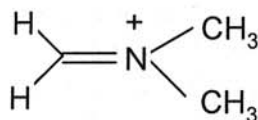


Proposer un mécanisme pour cette étape et donner la formule du composé Z.

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) :

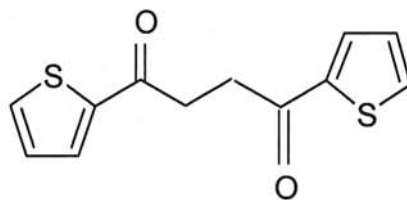


Le mécanisme fait intervenir un ion iminium qui provient de la réaction du méthanal avec le sel de l'amine. Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de l'ion iminium ci-dessous.



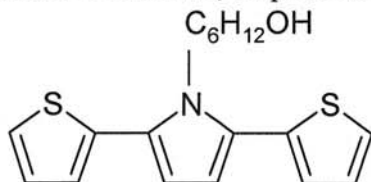
D.4.2.2. Écrire le mécanisme de la réaction de l'ion iminium avec (A) qui, après neutralisation, conduit à (B).

D.4.3.1. 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) :



(C)

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).



(F)

Donner le nom de (E).

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

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).

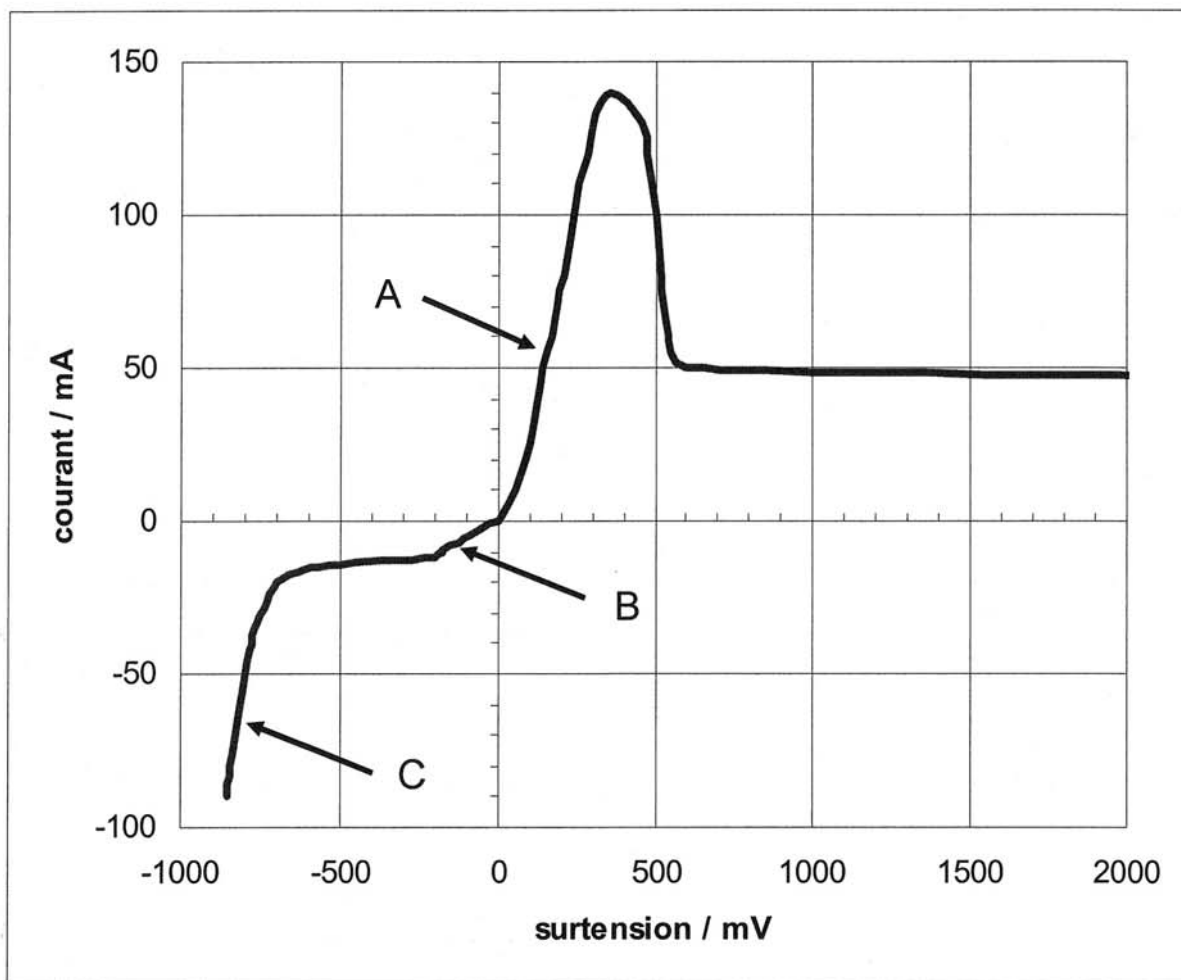


Figure 1 : Courbe intensité - surtension d'une électrode de cuivre.

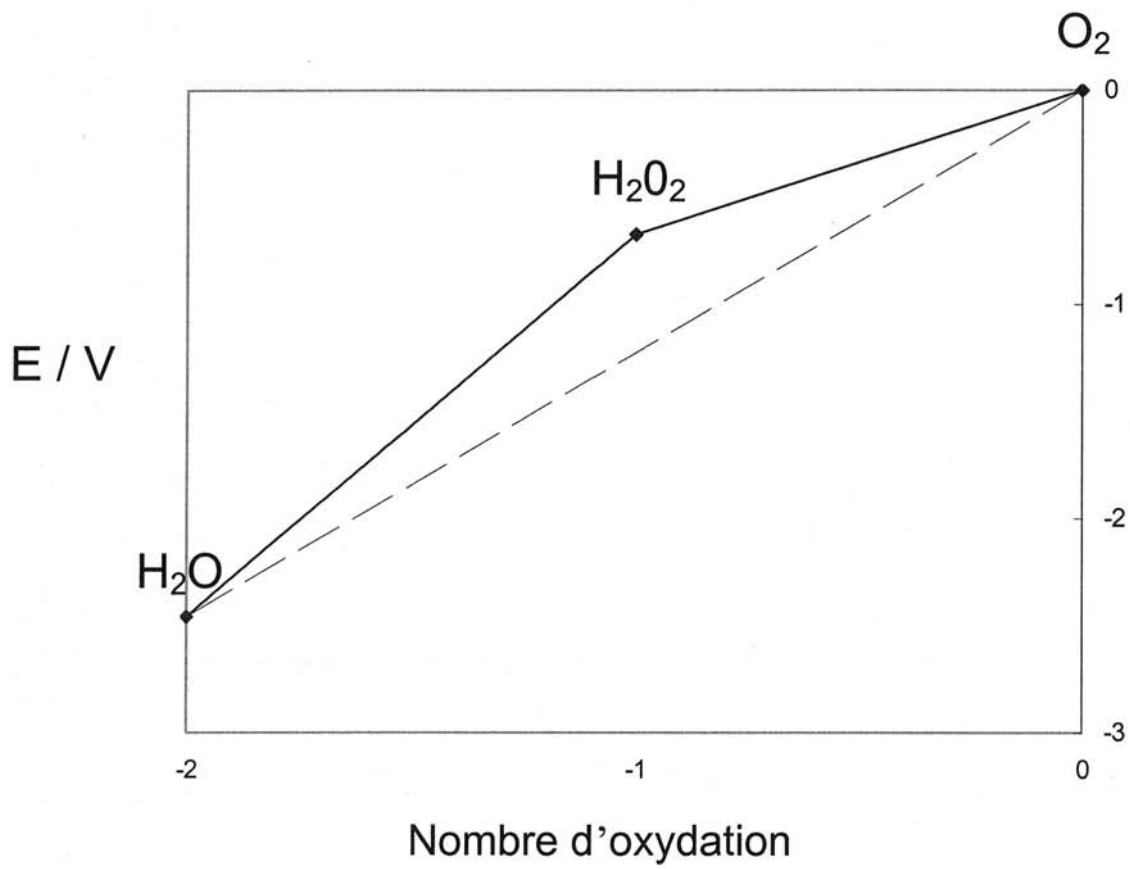


Figure 2 : Diagramme de Frost de l'oxygène à pH = 0

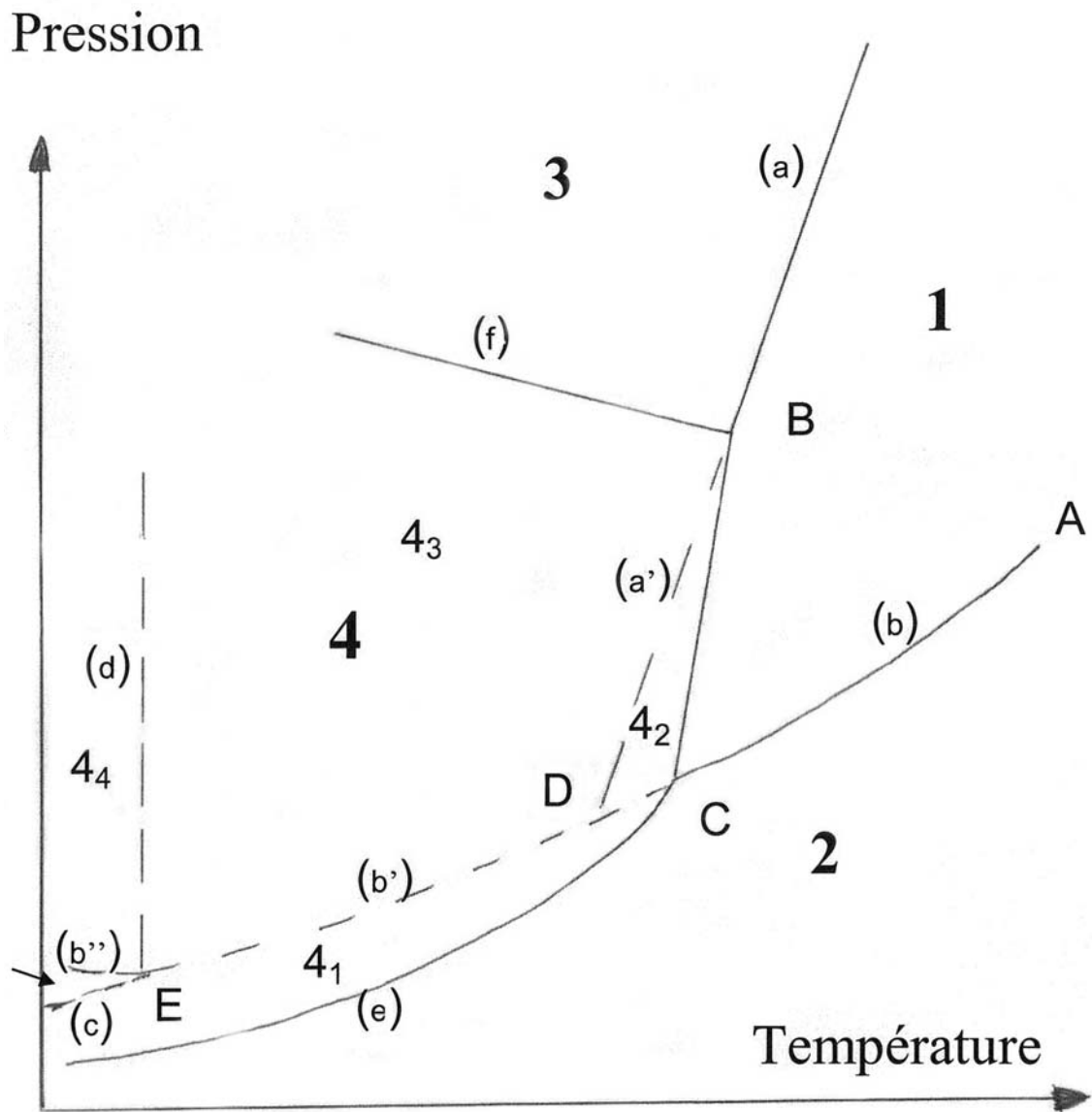


Figure 3 : Diagramme de phase du phosphore

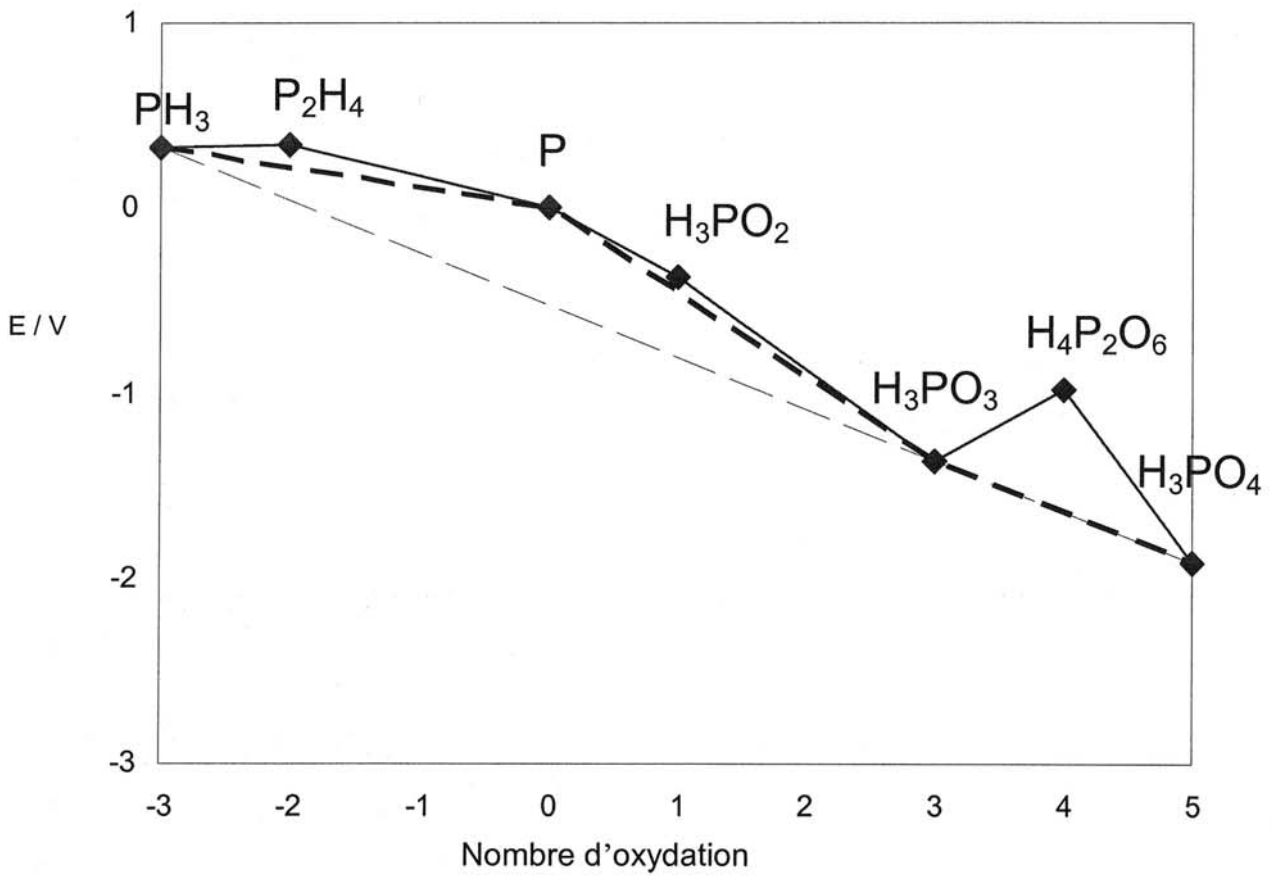


Figure 4 : Diagramme de Frost du phosphore à pH = 0