

Etude de quelques processus naturels d'oxydation.

I. Etude d'un oxydant particulier : le dioxygène

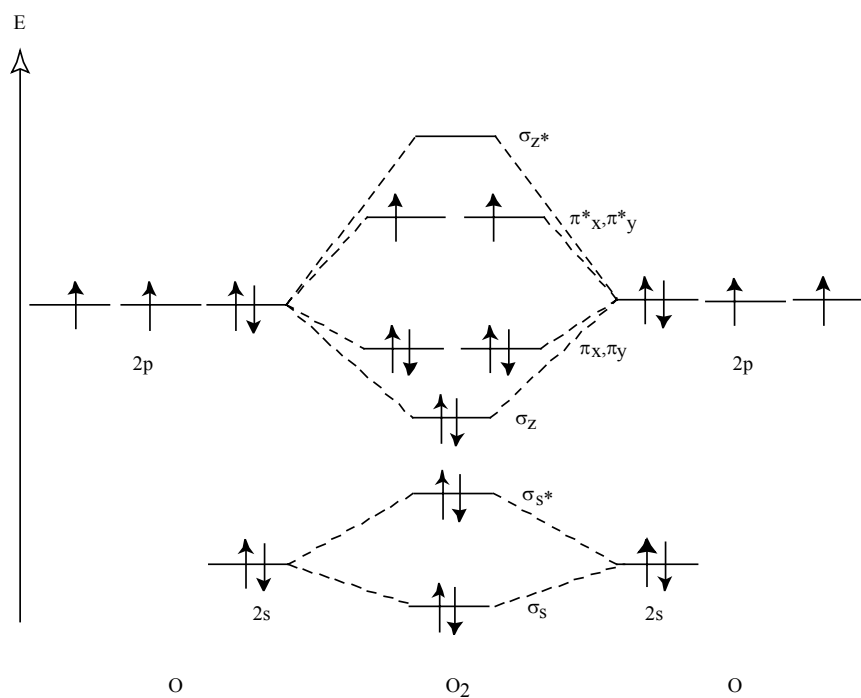
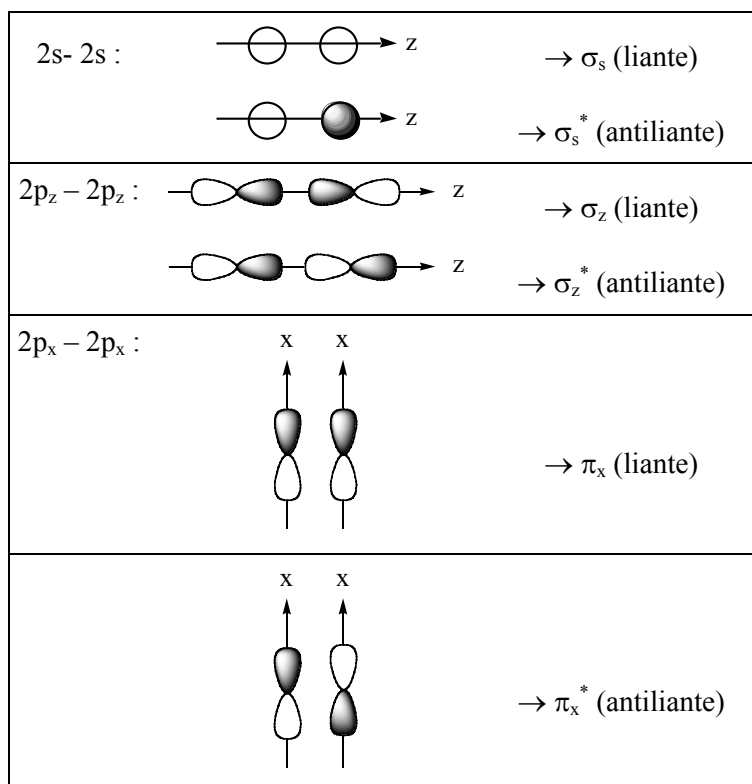
I.1. Le dioxygène dans l'air et son rôle oxydant.

- I.1.1. Une oxydation est une réaction au cours de laquelle il y a perte d'électrons.
- I.1.2. La première mise en évidence expérimentale de la présence de dioxygène dans l'air est due à Lavoisier à la fin du XVIII^e siècle (l'expérience décrite date de 1774).
- I.1.3. • « Il ne reste que 0,66 litre d'air sous la cloche » : $\frac{0,66}{0,8} = 0,82 \Rightarrow$ environ 20 % du gaz a disparu, ce qui correspond bien à la proportion de dioxygène dans l'air.
- « Dans l'air restant, une bougie s'éteint et une souris meurt » : le seul gaz présent dans l'air qui soit responsable de l'entretien des combustions et de la vie est le dioxygène. Ce dioxygène a été totalement consommé au cours de la réaction sur le mercure. Le gaz restant est du diazote qui ne permet pas la vie (du grec « a » : privatif et « zôê » : vie).
- « Il s'est formé 2,3 g de rouille de mercure (paillettes rouges) en surface » : le dioxygène consommé a permis l'oxydation du mercure selon : $\text{Hg(l)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HgO(s)}$ (paillettes rouges). A partir des résultats de l'expérience, il est possible de vérifier la stoechiométrie de cette réaction :
- 2,3 g de HgO formé $\Rightarrow \frac{2,3}{216,6} = 0,011$ mol de HgO
 - $0,8 - 0,66 = 0,14$ L de O_2 consommé $\Rightarrow \frac{0,14}{24} = 5,8 \cdot 10^{-3}$ mol de O_2
 - $\frac{n(\text{HgO})}{n(\text{O}_2)} = \frac{0,011}{5,8 \cdot 10^{-3}} = 1,9 \approx 2$
- I.1.4. On ne réaliserait pas cette expérience avec des élèves à l'heure actuelle en raison de la toxicité du mercure.
- I.1.5. On peut proposer l'expérience de l'oxydation de la paille de fer classiquement réalisée au collège : de la paille de fer est introduite au fond d'une éprouvette et l'éprouvette est retournée sur une cuve à eau ; au bout de quelques jours, on constate que la paille de fer est rouillée (formation d'un oxyde) et que le niveau d'eau est monté d'environ 20% dans l'éprouvette (suite à la disparition du gaz dioxygène contenu dans l'air).

I.2. Etude de la molécule de dioxygène.

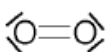
- I.2.1. Structure électronique de valence de l'atome d'oxygène : $2s^2 2p^4$
- I.2.2. Méthode utilisée pour construire les orbitales moléculaires : CLOA (ou LCAO)
- I.2.3. Pas d'interactions : $2s - 2p_z$ car ΔE trop grand (diagramme non corrélé)
 $2p_z - 2p_x$ car recouvrement nul (orbitales de symétries différentes)

I.2.4.



I.2.5.

I.2.6.

• Représentation de Lewis de la molécule O₂ : 

Remarque : étant donné le grand écart énergétique entre la $1s(H)$ et la $2s(O)$, seule l'interaction $1s(H) - 2p_z(O)$ conduit au recouvrement liant σ et antiliant σ^* .

- Structure de Lewis : $H-\ddot{O}$ Par rapport au diagramme des OM, on retrouve bien :
 - 1 liaison σ entre les 2 atomes ($IL = 1$)
 - 2 OM non liantes sur O
 - 1 électron célibataire sur O

II.2.2. La phrase est fautive car un catalyseur ne peut qu'accélérer une réaction thermodynamiquement possible et ne peut pas modifier l'aspect thermodynamique d'une réaction.

II.2.3. • Le fer (II) apparaît dans le mécanisme mais est régénéré et n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction (R) ($O_2^* + H_2O_2 \rightarrow O_2 + HO^- + HO^*$), ce qui est conforme aux propriétés d'un catalyseur.

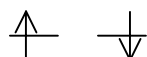
- Il y aura effectivement catalyse si les étapes (1) et (2) sont plus rapides que le bilan (R).

II.3. Le dioxygène singulet.

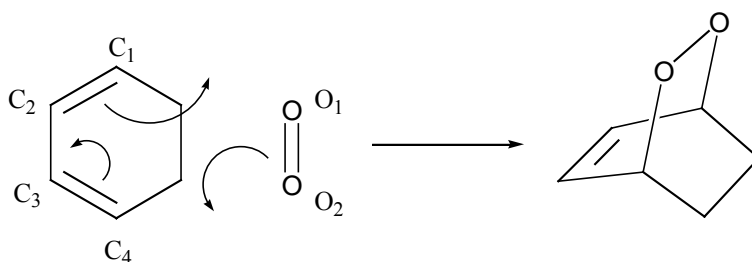
II.3.1. • Dans l'état fondamental, la molécule de dioxygène possède 2 électrons non appariés avec des spins parallèles dans les orbitales moléculaires π^* . On a donc $S = 2 \times \frac{1}{2} = 1$ et $a = 2S + 1 = 3$, ce qui correspond bien à un état triplet.

- La règle de remplissage qui conduit à cet état triplet est la règle de Hund.
- Du fait de la présence d'électrons célibataires, la molécule de dioxygène est paramagnétique.

II.3.2. $^1\Delta_g$:  π^* $S = 0$ $a = 1$ (1^{er} état singulet)

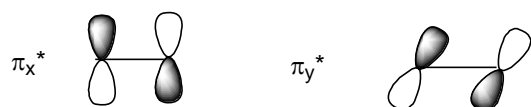
$^1\Sigma_g^+$:  π^* $S = 0$ $a = 1$ (2^{ème} état singulet)

II.3.3. • Réaction entre le dioxygène dans un état $^1\Delta_g$ et le cyclohex-1,3-diène :



- Cette réaction s'apparente à une réaction de Diels-Alder.

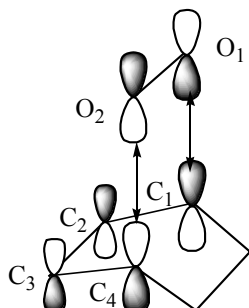
II.3.4. • La HO et la BV du dioxygène dans l'état $^1\Delta_g$ sont toutes les deux des orbitales π^* , l'une π_x^* , l'autre π_y^* (sans qu'on puisse dire laquelle est π_x^* ou π_y^*) :



- Pour pouvoir envisager la réaction du dioxygène singulet sur le cyclohex-1,3-diène, il faut un

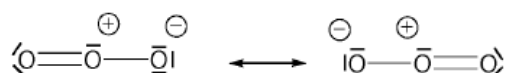
recouvrement positif entre les orbitales frontières portées par les atomes C₁ et O₁ d'une part et par les atomes C₄ et O₂ d'autre part, ce qui implique nécessairement l'utilisation de la HO du cyclohex-1,3-diène et de la BV du dioxygène singulet dans l'état ${}^1\Delta_g$ (orbitales frontières de même symétrie).

- Représentation de l'interaction frontalière :



II.4. L'ozone.

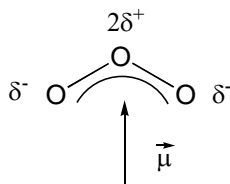
II.4.1. Structure de Lewis de la molécule d'ozone O₃ et formes mésomères :



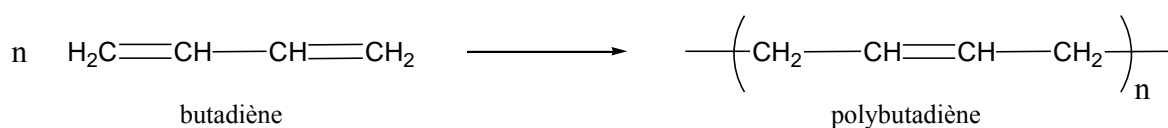
II.4.2. Le modèle VSEPR est de type AX₂E, ce qui correspond à une figure de répulsion trigonale plane et une géométrie coudée avec un angle proche de 120° :



II.4.3. Etant donné la géométrie de la molécule d'ozone et l'existence de deux formes mésomères de poids identique, le moment dipolaire de la molécule d'ozone est dirigé selon l'axe de symétrie de la molécule :



II.4.4.



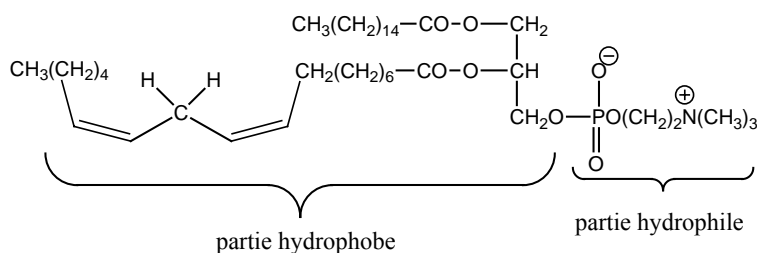
II.4.5. L'ozone peut dégrader le polybutadiène en réagissant la double liaison (coupure oxydante par ozonolyse). Les produits formés sont des composés carbonylés.

III. Etude de l'hydroperoxydation des lipides insaturés.

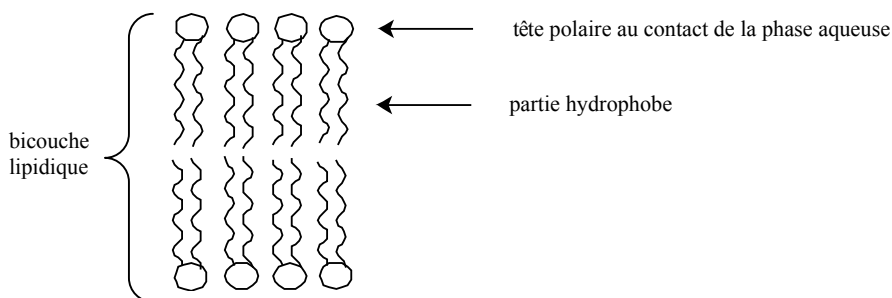
III.1. A propos du phosphoglycéride A.

III.1.1. Une molécule amphiphile est une molécule qui possède à la fois une partie lipophile (ou hydrophobe) constituée en général d'une longue chaîne carbonée, et une partie hydrophile (tête polaire) liée en général à la présence de charges.

Pour A :

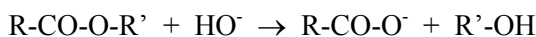


III.1.2. Représentation schématique de l'organisation des molécules dans la bicouche lipidique :

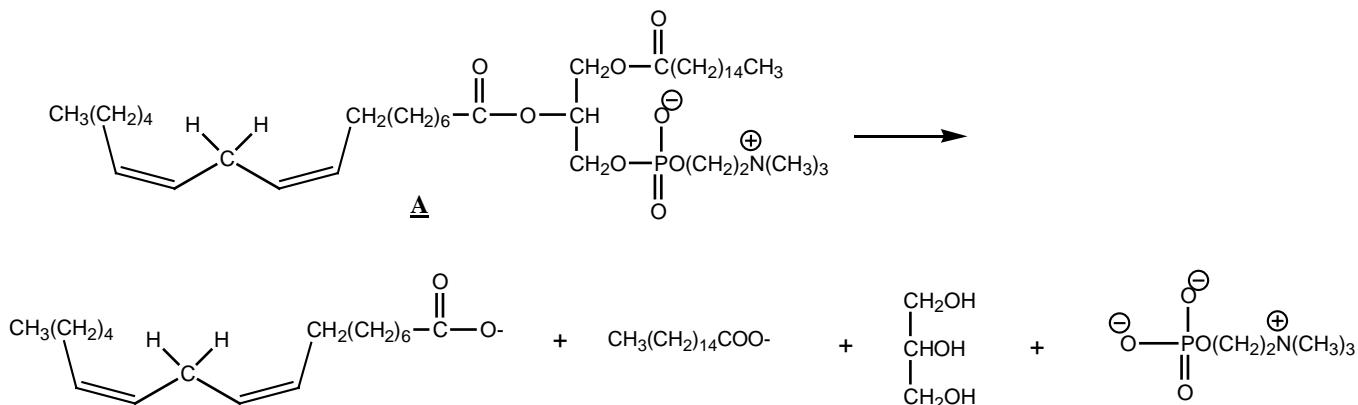


III.1.3. Les micelles, par exemple formées lors de la dissolution d'un savon dans de l'eau, permettent l'élimination d'une tache de gras sur un tissu.

III.1.4. • Equation de la réaction de saponification d'un ester dans le cas général :



- Conditions expérimentales : chauffage au reflux dans une solution de soude ou de potasse.
- Le traitement de A dans les conditions d'une saponification conduit à l'hydrolyse basique des 2 fonctions esters et à l'hydrolyse basique de la fonction phosphate selon :



III.2. Etude cinétique de l'hydroperoxydation.

III.2.1. L'espèce ROOH, produit de la réaction, étant impliquée dans le processus d'initiation, son apparition augmente la vitesse de la réaction. Il y a alors catalyse par un produit de la réaction, ce qui est qualifié de processus auto-catalytique.

III.2.2. Le bilan macroscopique de la réaction d'hydroperoxydation est donné par la somme des étapes de propagation, soit : $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROOH}$

III.2.3. • Un intermédiaire réactionnel est une espèce de courte durée de vie qui apparaît dans le mécanisme sans apparaître dans le bilan global.

• Les radicaux R^\bullet et ROO^\bullet produits dans l'une des étapes de propagation et consommés dans une autre, sont les deux intermédiaires réactionnels à considérer ici. H^\bullet est également un intermédiaire réactionnel mais son devenir n'est pas précisé dans le mécanisme proposé.

• Application de l'AEQS à R^\bullet et ROO^\bullet :

$$(1) \quad \frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 = v_1 - k_2[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}^\bullet][\text{RH}] = 0$$

$$(2) \quad \frac{d[\text{ROO}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 = k_2[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}^\bullet][\text{RH}] - 2k_4[\text{ROO}^\bullet]^2 = 0$$

III.2.4. • La vitesse d'autoxydation (définie comme étant la vitesse de disparition de la chaîne grasse RH) s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{RH}]}{dt} = v_1 + v_3 = v_1 + k_3[\text{ROO}^\bullet][\text{RH}]$$

Par ailleurs, en sommant (1) et (2), on peut écrire :

$$v_1 = 2v_4 \quad \text{ou encore} \quad v_1 = 2k_4[\text{ROO}^\bullet]^2$$

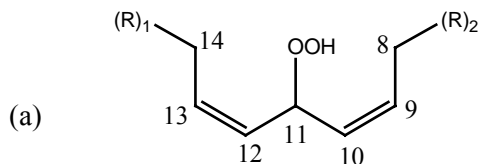
$$\text{On en déduit, } [\text{ROO}^\bullet] = \left(\frac{v_1}{2k_4}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v = v_1 + k_3\left(\frac{v_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{RH}]$$

• Si v_1 est faible devant les autres processus, l'expression de v devient : $v \approx k_3\left(\frac{v_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{RH}]$

La réaction est donc bien, dans ces conditions, du premier ordre en RH et d'ordre 0 par rapport au dioxygène.

III.3. Etude structurale de l'hydroperoxydation.

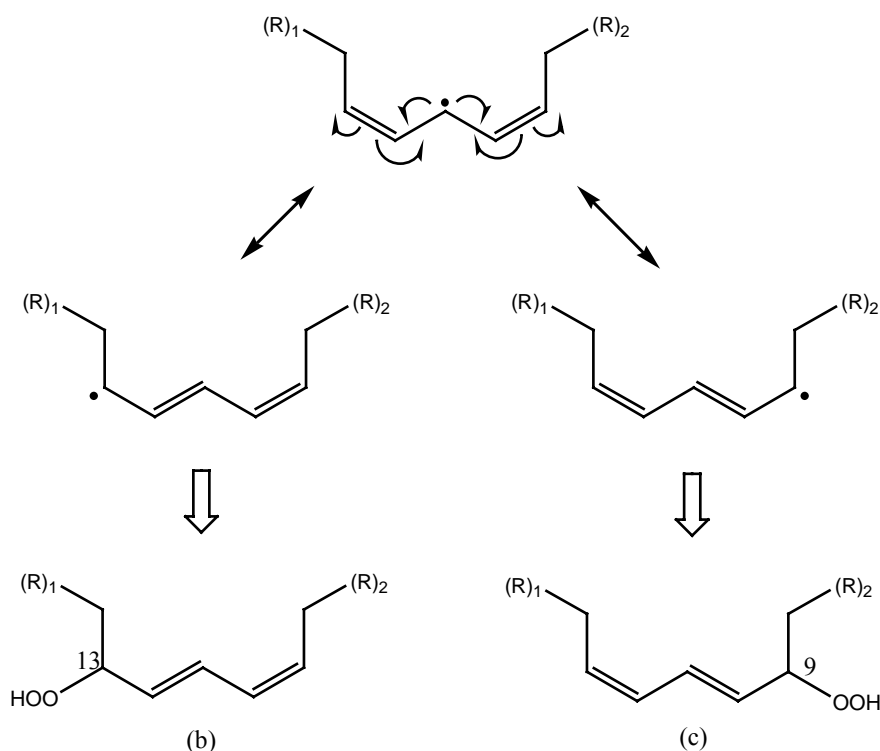
III.3.1. L'hydrogène préférentiellement arraché au cours de l'étape d'initiation est l'hydrogène porté par le carbone C₁₁. Le carboradical ainsi formé est en effet stabilisé par conjugaison avec les deux doubles liaisons voisines. La formule topologique de l'hydroperoxyde que l'on s'attend à former est donc :



III.3.2. • Lorsqu'on passe de l'éthène au butadiène, la longueur d'onde d'absorption de la transition $\pi-\pi^*$ augmente de 165 à 227 nm. Cet effet, dit bathochrome, est dû à l'augmentation de la conjugaison. Remarque : cet effet s'accompagne d'une augmentation du ϵ (effet hyperchrome).

• La bande à 235 nm indique donc ici que l'on obtient deux régioisomères présentant deux doubles liaisons conjuguées.

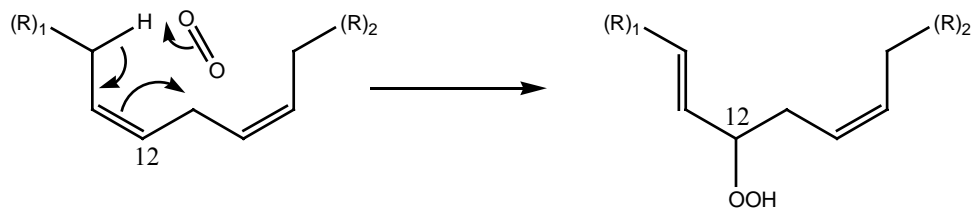
• On peut expliquer leur formation en écrivant les formes mésomères du radical précédemment formé (en C₁₁) :



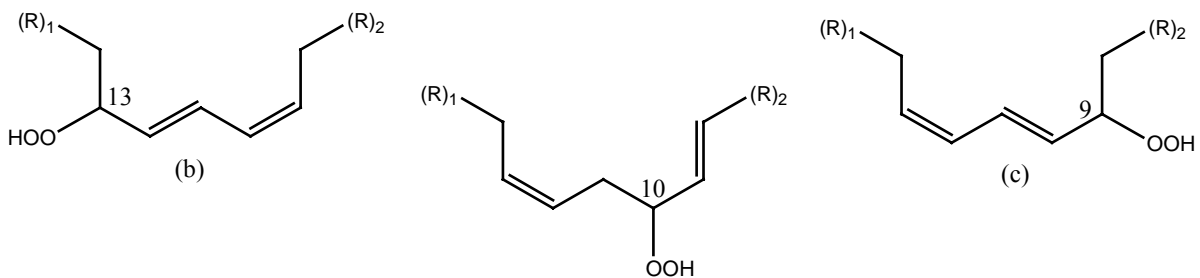
On obtient deux régioisomères (b) et (c) hydroperoxydés en C₉ et en C₁₃ et présentant deux doubles liaisons conjuguées.

• Les deux régioisomères (b) et (c) sont préférentiellement formés du fait de leur plus grande stabilité par rapport au régioisomère non conjugué (a) (hydroperoxydé en C₁₁).

III.3.3. • Le mécanisme suivant peut-être proposé :

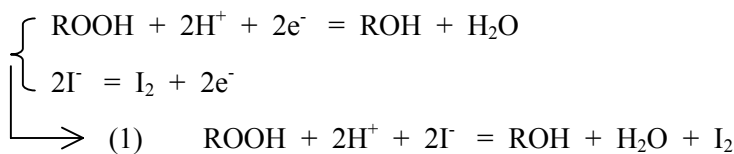


• Selon le même mécanisme, les trois autres régioisomères suivants sont obtenus (dont les régioisomères (b) et (c) précédents) :

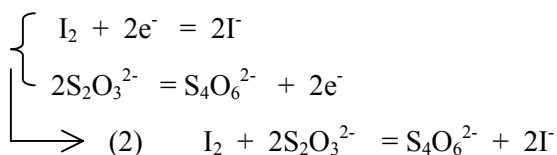


III.4. Détermination de l'état d'oxydation d'une huile alimentaire.

III.4.1. Les équations redox mises en jeu au cours de ce dosage sont :



et



III.4.2. • Il s'agit d'un dosage indirect.

• Aucune de ces 3 quantités ne nécessite de précision : le volume total n'a pas d'importance puisqu'on raisonne sur une quantité de matière (les volumes de solvant et d'eau n'ont donc pas besoin d'être connus) ; l'iodure de potassium doit seulement être en excès suffisant pour que la réaction (1) transforme totalement ROOH.

III.4.3. L'empois d'amidon permet d'améliorer la précision du dosage en formant avec le diiode un complexe bleu visible à de plus faibles concentrations que la couleur du diiode seul.

III.4.4. La présence de deux phases non miscibles, l'une dissolvant mieux le diiode (phase organique) et l'autre dissolvant mieux les ions thiosulfate (phase aqueuse), oblige à effectuer le dosage sous agitation vigoureuse.

III.4.5. • D'après les équations des réactions de dosage (1) et (2), on peut écrire :

$$n_{\text{ROOH}} = n_{\text{I}_2} = \frac{(n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{vers}^\circ} \text{ en } V_{\text{eq}}}{2}$$

Chaque fonction hydroperoxyde possédant 2 atomes d'oxygène, on a de plus : $n_{\text{O actif}} = 2n_{\text{ROOH}}$

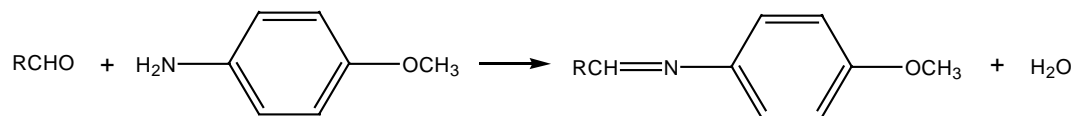
Soit finalement : $n_{\text{O actif}} = (n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{vers}^\circ} \text{ en } V_{\text{eq}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{eq}}$ en mol pour 5 g d'huile

L'indice peroxyde est donc : $\text{IP} = n_{\text{O actif}} \text{ (en mmol par kg d'huile)} = \frac{10^6 C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{eq}}}{5}$ avec V_{eq} en L

- AN : $V_{\text{eq}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow \text{IP} = 2,4$
- $V_{\text{eq}} = 10,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow \text{IP} = 21,4 > \text{à l'indice maximal recommandé}$

• Conclusion : la qualité d'une huile dépend avant tout de sa conservation. Une conservation à l'abri de la lumière est souhaitable.

III.4.6. • La réaction d'un aldéhyde R-CHO sur la para-anisidine conduit à la formation d'une imine selon :



• Principe du dosage par spectrophotométrie :

Etant donnée la loi de Beer-Lambert, l'absorbance à 350 nm est proportionnelle à la concentration de l'imine, elle même proportionnelle à la quantité d'aldéhyde ayant réagi. Il est nécessaire de faire au préalable une courbe d'étalonnage avec des quantités connues d'aldéhyde.

III.4.7. On peut également mettre en évidence la présence d'aldéhydes par IR (bande $\nu_{\text{C=O}}$ intense vers 1720 cm^{-1}) ou par RMN ^1H , le proton de la fonction aldéhyde étant particulièrement déblindé (δ vers 9 – 10 ppm).

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

IV.1. Etude thermodynamique dans un cas général.

IV.1.1. La variation de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température est linéaire si on peut considérer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de T, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298) = a + bT$$

IV.1.2. La réaction est spontanée dans le sens 1 (sens de formation de l'oxyde) si :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q < 0 \quad \text{avec } Q = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}}$$

$$\text{soit } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} < 0$$

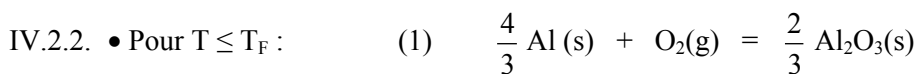
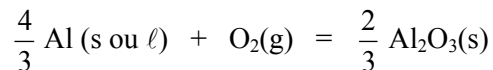
$$\text{ce qui conduit à : } \Delta_r G^\circ < -RT \ln \frac{P^\circ}{P_{O_2}} = +RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$$

Pour $P_{O_2} = 0,2$ bar (et $P^\circ = 1$ bar), la condition pour que la réaction soit spontanée est donc : $\Delta_r G^\circ < RT \ln 0,2$, ce qui correspond au domaine de température pour lequel la droite 1 se trouve en dessous de la droite 2, c'est-à-dire tel que : $T < T_1$

IV.1.3. La température T_1 à l'intersection des droites 1 et 2 représente la température à laquelle l'équilibre est établi (coexistence du métal, de son oxyde et du dioxygène de l'air) puisqu'en ce point $\Delta_r G = 0$.

IV.2. Cas de l'aluminium.

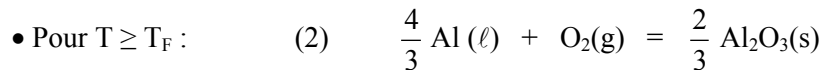
IV.2.1. Equation, ramenée à une mole de dioxygène, de la réaction d'oxydation de Al en Al_2O_3 :



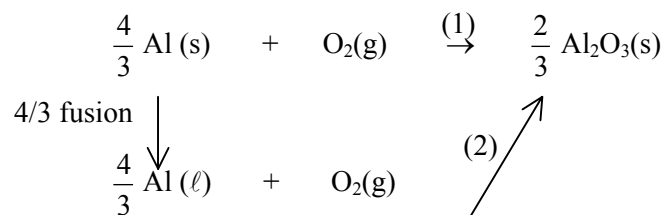
$$\Delta_r G^\circ_{(1)} = \Delta_r H^\circ_{(1)} - T \Delta_r S^\circ_{(1)}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \Delta_r H^\circ_{(1)} = \frac{2}{3} \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = -1115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ_{(1)} = \frac{2}{3} S^\circ_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) - S^\circ_{298}(\text{O}_2(\text{g})) - \frac{4}{3} S^\circ_{298}(\text{Al}(\text{s})) = -209 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{soit } \boxed{\Delta_r G^\circ_{(1)} = -1115 + 0,209T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})} \quad \text{pour } T \leq 930\text{K}$$



Pour (2), dans la mesure où l'on ne connaît pas les données thermodynamiques relatives à $\text{Al}(\ell)$, il faut tenir compte des données de la fusion et faire un cycle :



On en déduit :

$$\Delta_r H^\circ_{(2)} = \Delta_r H^\circ_{(1)} - \frac{4}{3} \Delta_{\text{fus}} H^\circ_{298}(\text{Al}) = -1130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{(2)} = \Delta_r S^\circ_{(1)} - \frac{4}{3} \Delta_{\text{fus}} S^\circ_{298}(\text{Al}) = \Delta_r S^\circ_{(1)} - \frac{4}{3} \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ_{298}(\text{Al})}{T_f} = -224 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit : $\Delta_r G^\circ_{(2)} = -1130 + 0,224T \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ pour $T \geq 930\text{K}$

IV.2.3. D'après le cycle précédent, on peut écrire :

$$\Delta_r G^\circ_{(1)}(T) = \Delta_r G^\circ_{(2)}(T) + \frac{4}{3} \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T)$$

Or en $T = T_F$, l'équilibre $\text{Al}(s) = \text{Al}(\ell)$ est réalisé, ce qui implique l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu(\text{Al}(s)) = \mu(\text{Al}(\ell))$$

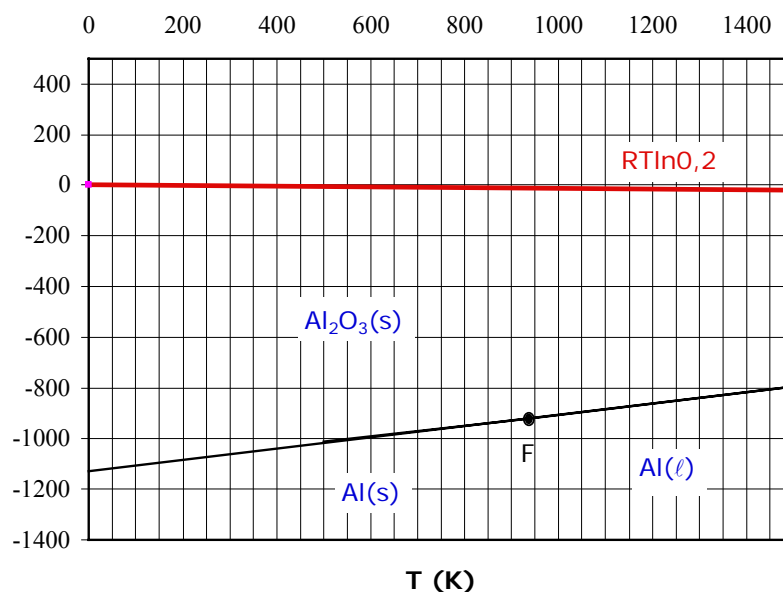
et comme il s'agit de deux phases condensées : $\mu^\circ(\text{Al}(s)) = \mu^\circ(\text{Al}(\ell))$

$$\text{On en déduit : } \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T = T_F) = \mu^\circ(\text{Al}(\ell)) - \mu^\circ(\text{Al}(s)) = 0$$

$$\text{et donc : } \Delta_r G^\circ_{(2)}(T = T_F) = \Delta_r G^\circ_{(1)}(T = T_F) \quad \text{Il y a continuité en } T = T_F$$

IV.2.4. Voir diagramme ci-dessous.

IV.2.5. • Tracé de la droite $RT \ln 0,2 = f(T)$:



• **Conclusion** : la droite $RT \ln 0,2 = f(T)$ se trouve, quelle que soit la température, au-dessus de la droite $\Delta_r G^\circ = f(T)$. Par ailleurs, on constate que l'écart entre les deux droites est important. L'oxydation de l'aluminium à l'air atmosphérique est donc toujours favorable et même très favorable ($\Delta_r G^\circ \ll 0$).

IV.2.6. • La pression de corrosion de l'aluminium est la pression en dioxygène à partir de laquelle la transformation du métal en oxyde a lieu d'un point de vue thermodynamique. Il s'agit donc de la

pression pour laquelle l'équilibre (1) est réalisé à 800 K, soit tel que : $\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_{\text{eq}}$

$$\text{avec : } Q_{\text{eq}} = \frac{P^\circ}{(P_{\text{O}_2})_{\text{eq}}}$$

On en déduit :

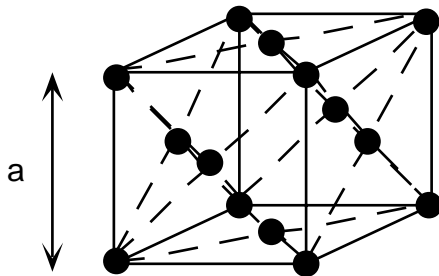
$$P_{\text{corrosion}} = (P_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = P^\circ \exp\left[\frac{\Delta_r G^\circ_{(1)}(800\text{K})}{RT}\right] = \exp\left[\frac{-1115 \cdot 10^3 + 209 \times 800}{8,31 \times 800}\right] = 1,2 \cdot 10^{-62} \text{ bar}$$

• Conclusion :

la pression qui permet l'oxydation de l'aluminium en oxyde est extrêmement faible et largement atteinte dans l'air atmosphérique. Ce résultat est donc bien en accord avec le précédent et corrobore le fait que l'aluminium est un métal particulièrement instable d'un point de vue thermodynamique. Son existence est néanmoins rendu possible en raison d'une protection cinétique par passivation (voir exercice suivant).

IV.3. Rapport de « Pilling et Bedworth »

IV.3.1. Maille cubique à faces centrées :



IV.3.2. Volume molaire de l'aluminium :

$$\text{Pour la maille c.f.c. : } Z_{\text{Al}} = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4 \text{ Al par maille}$$

Le volume occupé par ces 4 atomes d'aluminium est a^3 .

$$\text{Le volume occupé par 1 mol d'aluminium est donc } V_m(\text{Al}) = \frac{N_A a^3}{4}$$

$$\text{soit } V_m(\text{Al}) = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times (404 \cdot 10^{-12})^3}{4} = 9,92 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

IV.3.3. • Rapport de « Pilling et Bedworth » pour l'aluminium :

D'après la stoechiométrie de la réaction d'oxydation de l'aluminium ($\frac{4}{3}\text{Al} + \text{O}_2(\text{g}) = \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$),

1 mol d'oxyde formé correspond à 2 mol d'aluminium consommé.

$$\text{On en déduit : } \Delta = \frac{\text{Volume d'oxyde formé}}{\text{Volume d'aluminium consommé}} = \frac{V_m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2V_m(\text{Al})} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2V_m(\text{Al}) \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

$$\text{soit } \Delta = \frac{(2 \times 26,98 + 3 \times 16) \cdot 10^{-3}}{2 \times 9,92 \cdot 10^{-6} \times 3987} = 1,29$$

- Conclusion : $\Delta > 1 \Rightarrow$ la couche d'oxyde formé en surface est protectrice (passivation).

V. Corrosion humide des métaux.

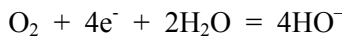
V.1. Etude de la corrosion électrochimique du fer.

V.1.1. • Anode = électrode siège de l'oxydation

Cathode = électrode siège de la réduction

- La zone 1 joue le rôle d'anode où se déroule l'oxydation du fer selon : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

La zone 2 joue le rôle de cathode où se déroule la réduction du dioxygène en eau selon :

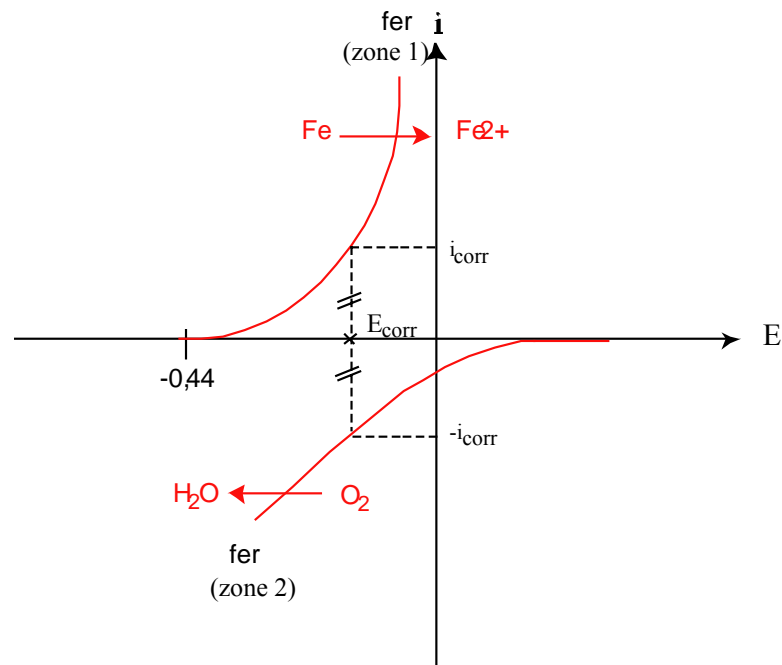


V.1.2. La corrosion est particulièrement importante en milieu marin car la présence de sel (électrolyte) augmente la conductivité ionique et favorise le passage du courant en solution.

V.1.3. • A l'intérieur du métal, les porteurs de charges sont les électrons qui circulent à l'intérieur du métal de l'anode (zone 1) vers la cathode (zone 2)

- Dans la solution, les porteurs de charges sont les ions. Les anions circulent dans le même sens que les électrons donc, dans la solution, de la zone 2 vers la zone 1. Les cations circulent en sens inverse.

V.1.4.



- Les électrodes sont court-circuitées donc au même potentiel. Ce potentiel définit le potentiel de corrosion E_{corr} .
- Le courant qui circule à l'anode est égal au courant qui circule à la cathode (au signe près).

conventionnel près), ce qui permet de définir le courant de corrosion i_{corr} .

V.1.5. D'après les valeurs des potentiels standard, le magnésium est un métal plus réducteur que le fer. Il subira donc préférentiellement l'oxydation.

La zone 2 (magnésium) devient alors anode et est le siège de la réaction : $\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

La zone 1 (fer) est alors cathode et est le siège de la réaction : $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HO}^-$

V.1.6. Le nickel est au contraire un métal moins réducteur que le fer. Sa présence accélère la corrosion du fer en créant une hétérogénéité franche.

La zone 1 (fer) est anode et est le siège de la réaction : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

La zone 2 (nickel) est cathode et est le siège de la réaction : $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HO}^-$

V.1.7. • Seul le magnésium permet de protéger le fer.

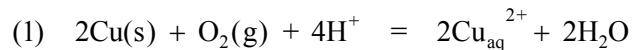
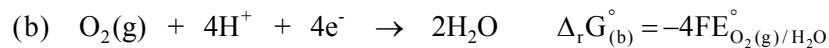
• On parle de protection par anode sacrificielle.

• On utilise couramment le zinc pour protéger le fer selon ce même principe.

• On peut également protéger le fer en le reliant au pôle (-) d'un générateur. On parle alors de protection cathodique (ou de protection cathodique à courant imposé).

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

V.2.1. • La réaction (1) peut être décomposée en deux 1/2 équations redox selon :



avec $(1) = 2 \times (a) + (b)$ et $\Delta_r G_{(1)}^\circ = -RT \ln K_{(1)}$

On en déduit $\Delta_r G_{(1)}^\circ = 2\Delta_r G_{(a)}^\circ + \Delta_r G_{(b)}^\circ = -4F(E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ) = -RT \ln K_{(1)}$

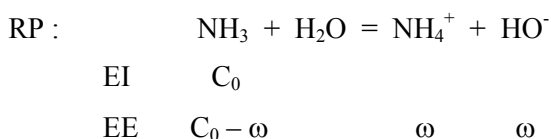
$$\text{et } K_{(1)} = \exp\left[\frac{4F}{RT}(E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ)\right] \quad \text{ou} \quad K_{(1)} = 10^{\left[\frac{4}{0,06}(E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ)\right]}$$

$$\text{AN : } K_{(1)} = \exp\left[\frac{4 \times 96500}{8,31 \times 298}(1,23 - 0,34)\right] = 1,8 \cdot 10^{60} \quad \text{ou} \quad K_{(1)} = 2,2 \cdot 10^{59} \quad (\text{avec l'expression log})$$

• $K_{(1)} \gg 1 \Rightarrow$ la réaction est thermodynamiquement favorable.

V.2.2. • pH de la solution d'ammoniac à 1 mol.L⁻¹ :

En négligeant l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, la réaction prépondérante est :



avec : $K = K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{\omega^2}{C_0 - \omega} \approx \frac{\omega^2}{C_0}$ si $\omega \ll C_0$ (c'est-à-dire si la RP est peu avancée)

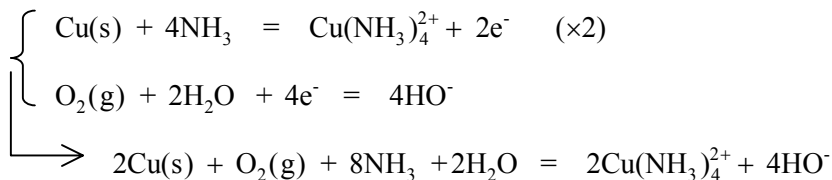
Dans ces conditions : $\frac{K_e}{K_a} = \frac{\omega^2}{C_0} = \frac{K_e^2}{h^2 C_0}$

ce qui implique : $h = \sqrt{\frac{K_e}{K_a C_0}}$ ou encore $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_0)$

AN : $\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 9,2 + \log 1) = 11,6$

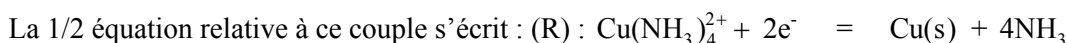
Vérification des hypothèses : $\text{pH} \geq 7,5$ (l'autoprotolyse est bien négligeable)
 $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ (l'avancement de la RP est suffisamment faible)

V.2.3. Equation de la réaction d'oxydation du cuivre par le dioxygène en présence d'ammoniac :



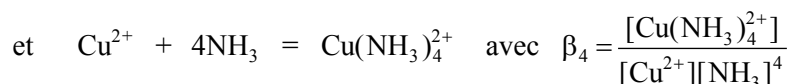
V.2.4. L'espèce qui donne sa couleur bleue à la liqueur de Schweitzer est l'ion tétraamminecuivre (II)

V.2.5. • Calcul du potentiel standard du couple $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}$:



Soit $E = E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4}$

(R) peut être décomposée selon :



ce qui permet d'écrire : $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4[\text{NH}_3]^4}$

soit encore : $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0,03 \log \beta_4 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4[\text{NH}_3]^4}$

Par identification des deux expressions de E, on en déduit : $E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0,03 \log \beta_4$

AN : $E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 - 0,03 \times 12,7 = -0,041 \text{ V}$

• Conclusion : le potentiel du système $\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}$ est abaissé en milieu ammoniacal. Le pouvoir réducteur du cuivre est donc augmenté.

V.2.6. • Un bronze est alliage cuivre -étain

• La patine verte due à la formation d'un carbonate basique hydraté est ce qu'on appelle le vert-de-gris.

VI. Synthèse d'un anti-oxygène : l' α -tocophérol.

VI.1. Rôle des anti-oxygènes.

VI.1.1. Les composés phénoliques ont la capacité de détruire les radicaux R^{\bullet} car la réaction $\text{ArOH} + \text{R}^{\bullet} = \text{ArO}^{\bullet} + \text{RH}$ est favorable dans le sens 1 du fait de la stabilité particulière de ArO^{\bullet} (conjugaison du radical avec le cycle aromatique).

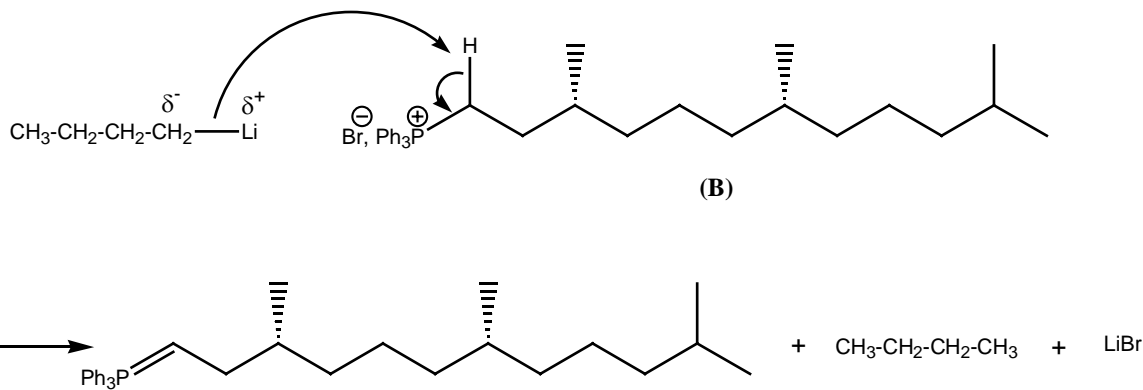
VI.1.2. Ils doivent être stériquement encombrés afin de limiter la réaction ci-dessus dans le sens 2, le site radicalaire de ArO^{\bullet} étant peu accessible (et ainsi stopper l'étape de propagation : voir cinétique).

VI.1.3. La vitamine C ou acide ascorbique est un autre antioxydant présent dans les fruits et légumes.

VI.2. Stratégie de synthèse de l' α -tocophérol.

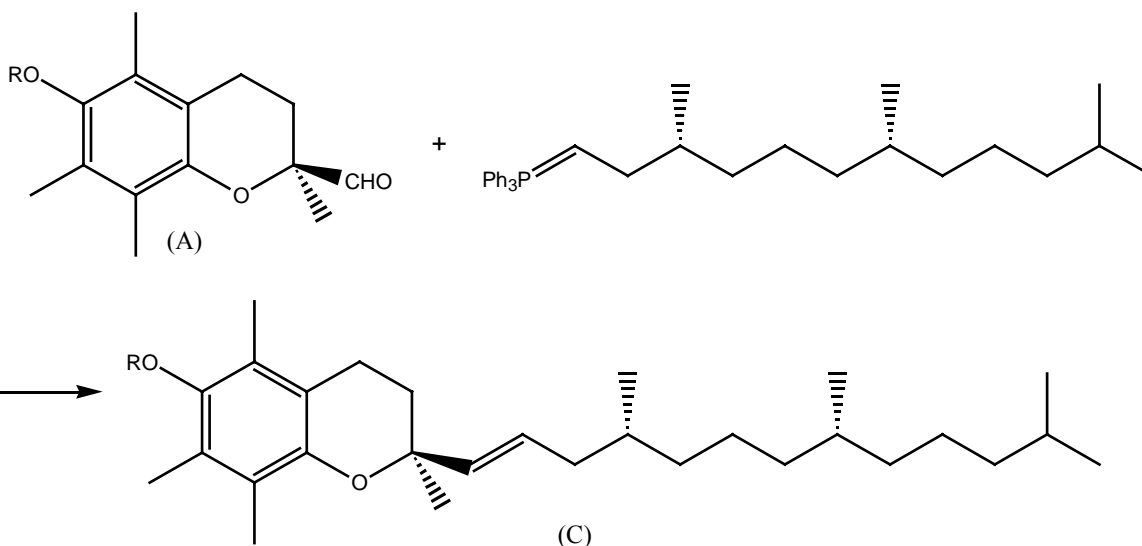
VI.2.1. La réaction mise en jeu dans le passage (A) + (B) donne (C) est la réaction de Wittig.

VI.2.2. • Réaction du n-butyllithium sur (B) :



- Le n-butyllithium met en jeu des propriétés de base forte.
- On peut le remplacer par une autre base à condition qu'elle soit suffisamment forte. Par exemple : NaNH_2 ou NaH (remarque : un alcoolate RONa ne convient pas ici du fait de l'absence de groupements attracteurs stabilisant la base conjuguée du cation phosphonium)

VI.2.3. (C) résulte de la réaction du composé précédemment obtenu sur la fonction aldéhyde de (A) :



VI.3. Obtention du synthon (B).

Étape 1 :

VI.3.1. • (D) et (D') sont diastéréoisomères.

- (D) est le composé *E*, (D') est le composé *Z*.

VI.3.2. • (E) et (E') sont énantiomères.

- (E) est le composé *R*, (E') est le composé *S*.

VI.3.3. • (D) et (D') étant diastéréoisomères auront des propriétés physico-chimiques différentes. Ils pourront être distingués par exemple par la mesure de leur température de fusion.

- (E) et (E') étant énantiomères ne pourront être distingués que par leurs propriétés optiques donc par polarimétrie (pouvoirs rotatoires égaux en valeur absolue et de signes opposés).

VI.3.4. La première étape de la synthèse peut-être qualifiée de :

- stéréosélective, car un seul stéréoisomère (énantiomère *R*) est obtenu à partir du géranol

alors qu'on pouvait à priori obtenir le *R* et le *S*.

- stéréospécifique, car deux stéréoisomères entre eux ((*D*) et (*D'*)) conduisent spécifiquement à deux stéréoisomères entre eux ((*D*) → *R* et (*D'*) → *S*).
- régiosélective, car une seule des deux doubles liaisons est hydrogénée.

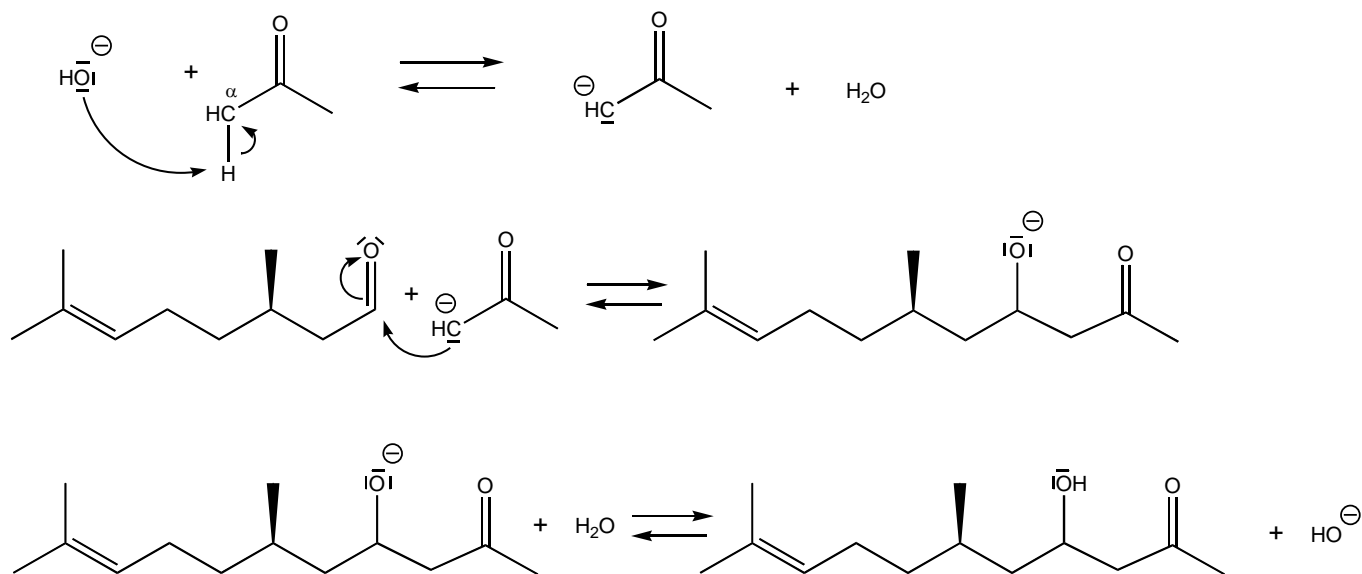
Etape 2 :

VI.3.5. Le réactif de Sarett (CrO_3 / pyridine) permet de transformer (E) en (F).

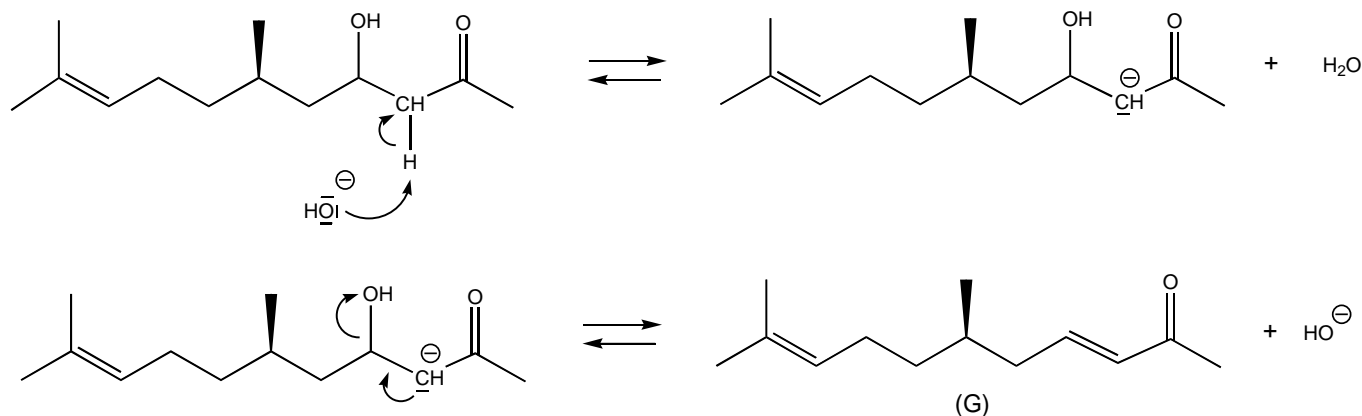
Etape 3 :

VI.3.6. • Mécanisme (F) en (G) :

Cétolisation :



puis crotonisation :



- Cette réaction met en évidence les propriétés acides de l'hydrogène en α des cétones.
- Il s'agit d'une réaction d'aldolisation - cétoalisation mixte suivie d'une réaction de crotonisation.

Etape 4 :

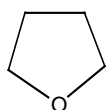
VI.3.7. • Réactifs permettant le passage de (G) à (H) : H_2 sur Pt ou Ni Raney.

- Cette réaction est une hydrogénation catalytique.
- Il s'agit d'une catalyse hétérogène avec syn-addition.

Etape 5 :

VI.3.8. Le bromure de vinylmagnésium peut être obtenu à partir de bromure de vinyle et de magnésium selon : $CH_2=CH-Br + Mg \rightarrow CH_2=CH-MgBr$

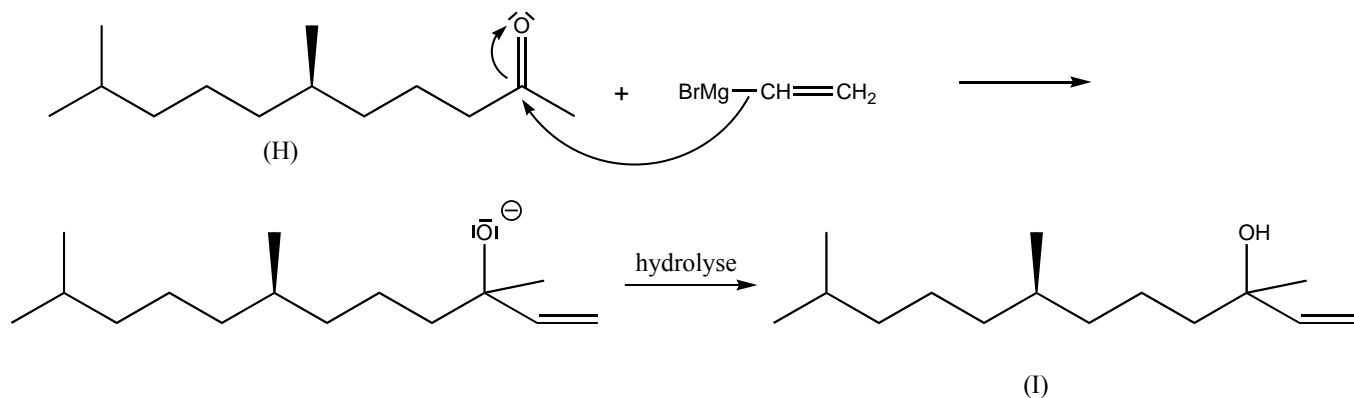
VI.3.9. • Le tétrahydrofurane (THF) est :



- Il s'agit d'un solvant aprotique (donc qui ne réagira pas sur l'organomagnésien), base de Lewis (ce qui permet une stabilisation de l'organomagnésien via ses 2 doublets libres portés par l'oxygène).

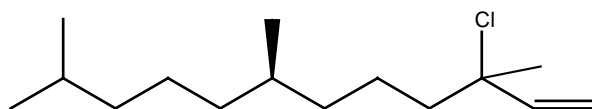
Remarque : du fait de sa structure cyclique, les deux doublets non liants sont plus accessibles que dans le cas du diéthyléther (autre solvant couramment employé pour les synthèses magnésiennes). Ceci permet une meilleure stabilisation de l'organomagnésien. Sa température d'ébullition est également plus élevée ce qui permet un travail à plus haute température. On l'utilise pour ces raisons dans des synthèses magnésiennes difficiles telles que les synthèses vinyliques.

VI.3.10. Réaction du bromure de vinylmagnésium sur le composé (H) et formule de (I) :



Etape 6 :

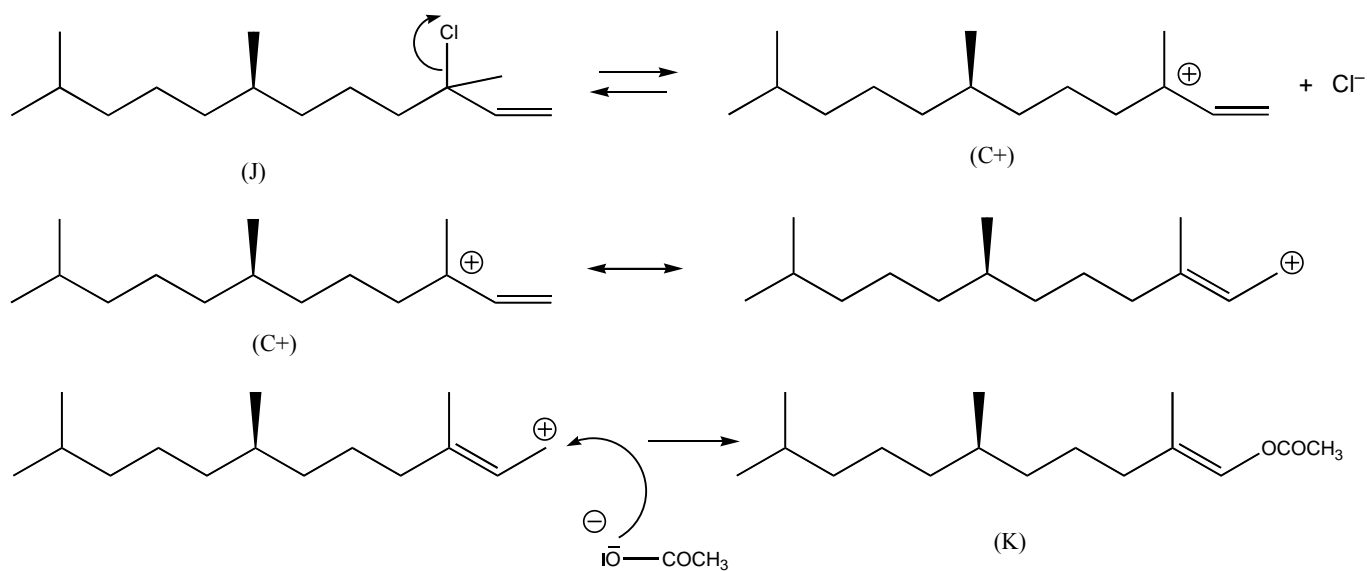
VI.3.11. Formule du composé (J) obtenu par action de PCl_3 sur (I) :



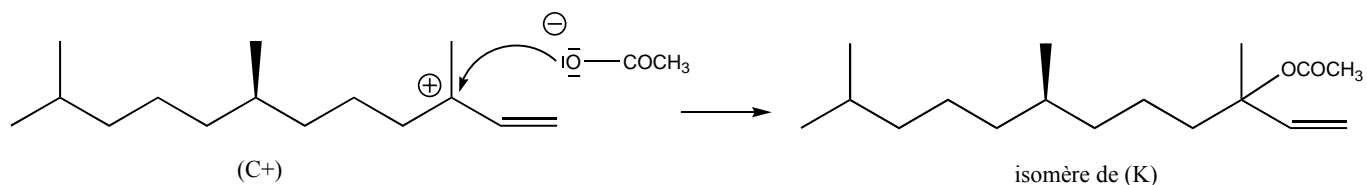
(J)

Etape 7 :

VI.3.12. Mécanisme du passage de (J) à (K) (S_N1 avec isomérisation du carbocation (C^+) :



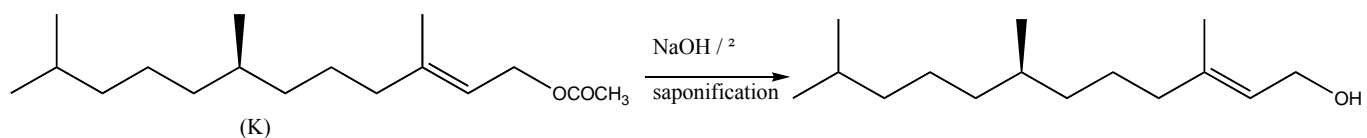
VI.3.13. • Etant donné le mécanisme donné ci-dessus, on pouvait envisager la formation d'un autre isomère pour (K) par réaction du nucléophile CH_3COO^- sur la première forme mésomère du carbocation :



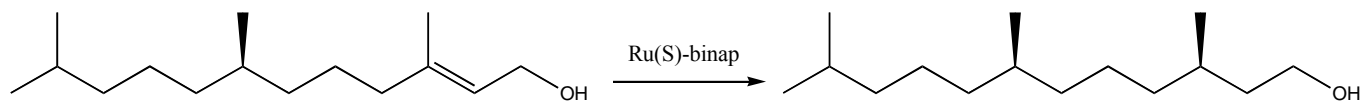
- (K) est obtenu majoritairement sous contrôle thermodynamique car il est thermodynamiquement plus stable que son isomère (double liaison plus substituée). Les conditions d'obtention de (K) sont donc celles d'un contrôle thermodynamique à savoir chauffage et durée de réaction suffisante.

Étapes 8 et suivantes :

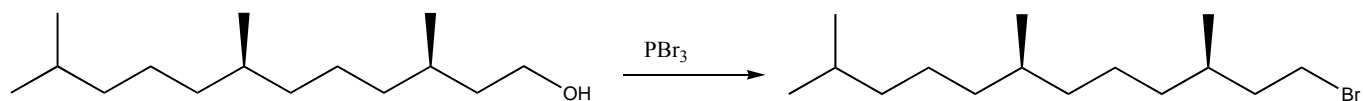
VI.3.14. • Première étape :



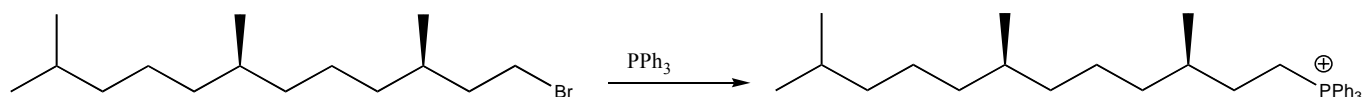
- Deuxième étape :



• Troisième étape :



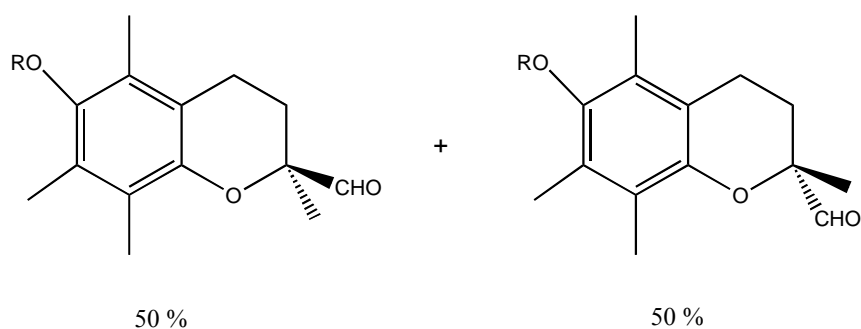
• Quatrième étape :



VI.4. Obtention du synthon (A).

VI.4.1. • Un mélange racémique est une solution optiquement inactive constituée d'un mélange équimolaire de 2 énantiomères.

• Le mélange racémique de (A) contient :



VI.4.2. Principe de la résolution racémique de (A) :

- La séparation de 2 énantiomères par résolution racémique consiste à transformer, par réaction chimique sur un auxiliaire chiral, les 2 énantiomères en 2 diastéréoisomères aisément séparables par les techniques usuelles (extraction par solvant, recristallisation...).
- Une fois séparés, chaque diastéréoisomère doit pouvoir être retransformé en l'énantiomère de départ.