

Première partie – Les conséquences d'impacts de foudre

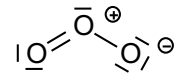
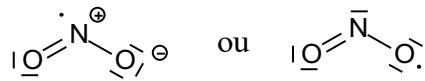
1. Les structures électroniques sont les suivantes :

Azote : N, Z = 7 : $1s^2 2s^2 2p^3$: couche de valence $n = 2 \rightarrow 5$ électrons de valence

Oxygène : O, Z = 8 : $1s^2 2s^2 2p^4$: couche de valence $n = 2 \rightarrow 6$ électrons de valence

NO_2 : 17 électrons (radical)

O_3 : 18 électrons

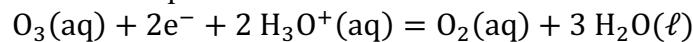


2. D'après la théorie VSEPR, l'atome central de l'ozone est de type AX_2E_1 : la géométrie est **coudée**, avec un angle entre les liaisons légèrement inférieur à 120° . Les formules mésomères montrent l'existence de liaisons polarisées qui induisent un **moment dipolaire** pour l'ozone, ce qui n'est pas le cas de la molécule de dioxygène. L'eau ayant un moment dipolaire permanent, elle solubilise mieux les molécules polaires que les molécules apolaires.

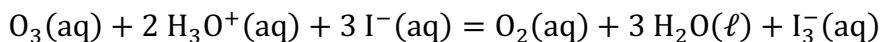
3. Le DO moyen de l'oxygène dans O_3 et dans O_2 est de **0**. En apparence, il n'y a pas de variation du degré d'oxydation de l'élément oxygène, ce qui est incohérent avec l'écriture d'un couple rédox sous la forme $O_3(aq)/O_2(aq)$.

DO de l'oxygène dans H_2O : -II. Sur les trois oxygènes présents dans l'ozone, deux se retrouvent dans le dioxygène et ne changent pas de degré d'oxydation moyen, le troisième se retrouve dans une molécule d'eau et passe au degré d'oxydation -II, il faut donc fournir **deux électrons** pour ajuster le changement de degré d'oxydation. Il est effectivement plus judicieux d'écrire le couple sous la forme $O_3(aq)/O_2(aq), H_2O(\ell)$.

On écrit la demi-équation électronique :



4. On écrit la réaction de l'ozone sur les ions iodure :



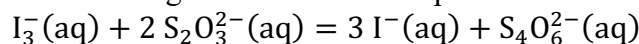
Constante d'équilibre :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nF\Delta E^\circ}{RT}\right) = 1,2 \times 10^{52}$$

Avec $\Delta E^\circ = E^\circ(O_3(aq)/O_2(aq)) - E^\circ(I_3^-(aq)/I^-(aq))$

Si cette réaction est rapide, la grande valeur de sa constante d'équilibre indique qu'elle est très favorable. La présence d'ozone dans l'air peut ainsi être détectée par l'apparition de la **couleur caractéristique du diiode** (ou des ions triiodure), renforcée par l'amidon.

5. L'ozone solubilisé réagit d'abord sur les ions iodure en excès selon la réaction vue à la question précédente. On réalise ensuite le dosage des ions triiodure par le thiosulfate :



Le bilan de matière donne :

$$n_{I_3^-}^{\text{formé}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}^{\text{équiv}}}{2} = n_{O_3}^{\text{solub}} \rightarrow m_{O_3}^{\text{solub}} = \frac{C V_{\text{eq}} M_{O_3}}{2}$$

Le rendement de la solubilisation étant de 90%, la teneur en ozone dans l'air était alors

$$C_{\text{oz}} = \frac{C V_{\text{eq}} M_{O_3}}{2 V_{\text{air}} \times 0,9} = 147 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

Cette valeur est effectivement inférieure au seuil de $180 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

L'équivalence peut être repérée par la **disparition de la couleur de l'ion triiodure** (équivalent au diiode dissous), ou par suivi potentiométrique.

6. La spectroscopie UV-visible permet d'étudier des transitions électroniques. L'absorbance est le cologarithme de la transmittance : $A = \log \frac{I_0}{I_t}$ avec, pour la longueur d'onde considérée, I_0 l'intensité lumineuse incidente et I_t l'intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert s'écrit $A = \varepsilon \ell c$ avec ε le coefficient d'extinction molaire (du composé considéré à la longueur d'onde considérée), ℓ la longueur traversée par le faisceau (généralement 1 cm) et c la concentration (en quantité de matière). Cette relation est valable pour une solution transparente et suffisamment diluée (en pratique, pour $A < 2$) d'une espèce non photosensible.

La figure 1 présente le spectre qui permet de savoir à quelle longueur d'onde l'absorbance est maximale. Le détecteur est réglé à cette longueur d'onde de **255 nm**, ce qui permet d'avoir une sensibilité maximale.

7. On assimile l'ozone à un gaz parfait. Sa teneur volumique s'écrit alors

$$\frac{V_{O_3}}{V_{air}} = \frac{n R T}{P V_{air}} = \frac{m}{M_{O_3}} \frac{R T}{P V_{air}} = 25 \times 10^{-9}$$

En supposant la mesure réalisée à 298 K sous 10^5 Pa, on trouve

$$\frac{m}{V_{air}} = 48,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

Cet apport d'ozone induit une teneur totale de $147 + 48,4 = 195 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$: le seuil d'alerte aurait alors été dépassé après l'impact de foudre.

8. Une grandeur de réaction est définie par :

$$\Delta_r Z = \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

avec ξ l'avancement de la réaction, T la température et P la pression.

L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que les enthalpie et entropie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, sont indépendantes de la température, hormis si une espèce impliquée dans la réaction change de phase.

L'état standard d'un gaz est le gaz parfait pur sous une pression $P = P^\circ = 10^5$ Pa.

9. $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ sont les états standard de référence des éléments N et O : par définition de la réaction standard de formation, les enthalpies standard de formation de ces deux composés sont nulles :

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0$$

10. L'enthalpie libre de réaction s'écrit

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

avec

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

où a_i est l'activité de l'espèce i et ν_i le nombre stœchiométrique associé à i . Ici, toutes les espèces sont en phase gaz, mélange supposé idéal, donc :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

avec P_i la pression partielle de l'espèce i . D'après la relation de Dalton qui lie la pression partielle à la fraction molaire y_i et la pression totale P : $P_i = y_i \times P$, on en déduit :

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{y_i \times P}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \times \prod_i y_i^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \times Q_y$$

À partir d'un état d'équilibre ($Q_r^{\text{éq}} = K^\circ$ et $\Delta_r G = 0$), une augmentation de pression a pour effet :

- si $\sum \nu_i > 0$, alors Q_r augmente et devient supérieur à K° , ce qui implique $\Delta_r G > 0$ et un déplacement d'équilibre dans le sens indirect ;
- si $\sum \nu_i < 0$, alors Q_r diminue et devient inférieur à K° , ce qui implique $\Delta_r G < 0$ et un déplacement d'équilibre dans le sens direct ;
- si $\sum \nu_i = 0$, il n'y a pas d'effet.

En conclusion, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière en phase gazeuse.

En conséquence :

Réaction	(1)	(2)	(3)
$\sum \nu_i$	$2 - 1 - 1 = 0$	$2 - 2 - 1 = -1$	$3 + 4 - 6 = 1$
Effet d'une augmentation de la pression :	Aucun	Déplacement sens direct	Déplacement sens indirect
Effet d'une diminution de la pression :	Aucun	Déplacement sens indirect	Déplacement sens direct

11. Par définition de l'enthalpie libre : $G = H - TS$. On en déduit, d'après la réponse à la question 8, que : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

D'après la relation de Hess et l'expression de l'entropie de réaction :

$$\Delta_r H_2^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) = -114,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^\circ = 2S^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - 2S^\circ(\text{NO}(\text{g})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = -147 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit, en utilisant l'approximation d'Ellingham, l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (2) :

$$\Delta_r G_2^\circ = -114,38 + 0,147 \times T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ avec } T \text{ en K}$$

Applications numériques :

$$\Delta_r G_2^\circ(298 \text{ K}) = -70,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r G_2^\circ(20\,000 \text{ K}) = 2817,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. Le critère d'évolution dans le sens direct, eu égard aux conséquences du second principe, en conditions isotherme et isobare, peut s'exprimer comme suit :

$$\Delta_r G < 0$$

On en déduit, dans les conditions standard, qu'une transformation chimique est favorisée dans le sens direct lorsque $\Delta_r G^\circ < 0$ et réciproquement. Par conséquent, d'après les résultats précédents :

	Basse température	Haute température
Réaction (1) favorisée dans	le sens indirect	le sens direct
Réaction (2) favorisée dans	le sens direct	le sens indirect

13. Application numérique :

$$T_{\text{inv}}(1) = 7223 \text{ K et } T_{\text{inv}}(2) = 780 \text{ K}$$

La réaction (1) se produit seule à (très) haute température, tout de suite après l'éclair, la température ayant fortement augmenté. Puis, lorsque la température décroît, la réaction (2) se produit, conduisant aux précurseurs de la réaction (3) qui peut commencer. Ce faisant, le produit de la réaction (2) est consommé, ce qui déplace l'équilibre (2) et évite, en partie, la décomposition du monoxyde d'azote formé selon la réaction (1) dans le sens indirect.

14. Comme le montre l'étude précédente, nous allons supposer que les trois réactions se déroulent successivement.

- Au cours des équilibres (1) et (2), deux moles de O_2 sont consommées pour une mole de N_2 : compte tenu de la composition de l'air, N_2 est en large excès (il est par ailleurs régénéré par (3)) et le réactif limitant est O_2 .

- Il convient alors de calculer la quantité de dioxygène contenue dans le cylindre de rayon r et de hauteur h :

$$n_{O_2} = 0,21 \times n_{air} = 0,21 \times \frac{P V_{cylindre}}{R T} = 0,21 \times \frac{P \pi r^2 h}{R T} = 8321 \text{ mol}$$

- Le transfert thermique apporté par l'éclair est très important. Si on considère qu'il permet, de manière adiabatique et monobare, d'élever la température des gaz de l'air, celle-ci sera de

$$T_f = T_0 + \frac{Q}{n_{O_2} \times C_{p, O_2} + n_{N_2} \times C_{p, N_2}} = 8950 \text{ K}$$

Cette température est nettement supérieure à $T_{inv}(1)$ et la première réaction peut se dérouler. Comme cette réaction est endothermique, son avancement va consommer une partie de l'énergie apportée par l'éclair et provoquer un refroidissement, ce qui permettra à (2) de se réaliser.

- On peut alors estimer la quantité maximale de dioxygène qui peut réagir par (1) au regard de l'énergie mise en jeu lors de l'éclair. Si on considère, à la limite, que toute l'énergie apportée par l'éclair est utilisée pour la réaction (1), alors l'avancement maximal qu'il est possible d'atteindre pour cette réaction (1) est :

$$Q = \xi_{1max} \Delta_r H_1^\circ \Rightarrow \xi_{1max} = 55\,377 \text{ mol}$$

- Pour obtenir la quantité maximale d'ozone qui peut être produite par un éclair, on peut se limiter à l'air contenu dans le cylindre de 5 km de long et 25 cm de rayon, auquel cas il faut tenir compte de l'intervention du dioxygène dans les deux équilibres.

Pour aller au bout de la réaction (1), il faut consommer la moitié du dioxygène présent dans le cylindre, soit 4160 mol, ce qui est largement inférieur à ξ_{1max} .

En supposant que les trois réactions sont quantitatives, le bilan de matière donne, au maximum :

$$n_{O_3} = 4 \times \frac{n_{NO_2}}{6} = \frac{2}{3} n_{O_2} = 5548 \text{ mol}$$

Cela correspond à **266 kg** d'ozone.

On peut aussi considérer que le dioxygène contenu dans le cylindre est totalement utilisé pour la réaction (1), puis que la diffusion ramène du dioxygène dans un second temps pour faire la réaction (2).

Pour aller au bout de la réaction (1), il faut alors consommer la totalité du dioxygène présent dans l'air du cylindre, soit 8321 mol, ce qui est encore largement inférieur à ξ_{1max} .

En supposant toujours que les trois réactions sont quantitatives, le bilan de matière donne, au maximum :

$$n_{O_3} = 4 \times \frac{n_{NO_2}}{6} = \frac{2}{3} \times 2n_{O_2} = 11095 \text{ mol}$$

Soit **533 kg** d'ozone.

Deuxième partie – La chimie des effets spéciaux

A- Les impacts de balles

15. On note que $\Delta_r H^\circ_5 < 0$, ce qui traduit une réaction **exothermique**, en cohérence avec le fait qu'il s'agisse d'une explosion simulant un impact de balle.

Par ailleurs, $\Delta_r S^\circ_5 > 0$, en effet

$$\sum_{i \text{ gaz}} \nu_i^{\text{gaz}} = 11 > 0$$

La réaction produit des molécules gazeuses à partir de divers solides, il est cohérent d'avoir une entropie standard de réaction positive eu égard au fait que les gaz, beaucoup plus désordonnés que les phases condensées, ont des entropies molaires absolues plus élevées que les solides des espèces considérés.

D'un point de vue didactique, la transformation est décrite thermodynamiquement par un équilibre. Cela étant, la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K vaut :

$$\Delta_r G^\circ = -2381 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette réaction est très favorisée dans le sens direct et elle produit des gaz à partir de solides : il est raisonnable de la considérer comme totale, même si on devrait plutôt dire que le système est siège d'un équilibre très déplacé vers les produits.

16. La transformation correspond à la production exothermique de gaz à partir de solides. Le volume des phases condensées étant très faible devant celui des gaz, on obtient alors des gaz chauds dans un volume très restreint. La pression est alors très importante et peut provoquer une explosion.

17. Pour obtenir la température maximale, il faut que toute « l'énergie » produite par la transformation exothermique serve à chauffer les produits de la réaction. Il faut donc considérer la transformation adiabatique.

Par ailleurs, pour obtenir la pression maximale, il faut que la transformation soit si rapide que les gaz n'aient pas le temps de se détendre au cours de la transformation. Cela revient à considérer la transformation isochore.

En vertu du premier principe :

$$\Delta U = W + Q$$

Pour une transformation adiabatique : $Q = 0$

Pour une transformation isochore, sans autre travail que celui des forces de pression : $W = 0$

En conséquence :

$$\boxed{\Delta U = 0}$$

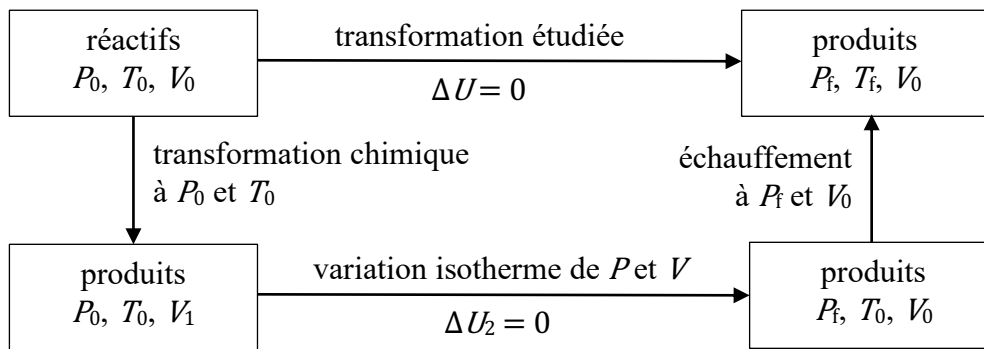
18. D'après la relation donnée :

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - RT \times 11 = -1817,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

19. D'après la définition des grandeurs de réaction (voir Q8), la relation (7) est valable pour une transformation réalisée à pression et température constantes.

Un gaz parfait suit la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de la température. Dans le modèle indilatable et incompressible, l'énergie interne d'une phase condensée ne dépend également que de la température.

On imagine alors un chemin en trois étapes (sans tenir compte ici du changement de phase de K_2S), sans variation d'énergie interne du système au cours de la deuxième étape isotherme :



20. L'énergie interne est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, donc :

$$\Delta U = 0 = \xi \Delta_r U^\circ + \sum_{i \text{ produits}} n_i C_{v_i} (T_f - T_0) = \xi \Delta_r U^\circ + \xi \times (T_f - T_0) \times \sum_{i \text{ produits}} \nu_i C_{v_i}$$

On en déduit que :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r U^\circ}{\sum_{i \text{ produits}} \nu_i C_{v_i}}$$

Pour les gaz, d'après la relation de Mayer, $C_v = C_p - R$. Pour K_2S solide, on prendra $C_v \approx C_p$.

On trouve finalement :

$$T_f = 3576 \text{ K}$$

On complète la ligne 35 du script avec l'expression obtenue ci-dessus :

$$DT = -DU \cdot 1e3 / (2 \cdot CV_N2 + 2 \cdot CV_H2O + 3 \cdot CV_CO + 4 \cdot CV_CO2 + 2 \cdot CV_K2S)$$

21. On obtient une température finale largement supérieure à celle de fusion du sulfure de potassium (1173 K) sous la pression atmosphérique. Même si cette température de fusion augmente quand la pression augmente, il est très probable que K_2S sera **liquide** à l'état final et il aurait alors fallu tenir compte de ce changement d'état dans le calcul.

22. On peut estimer la pression finale :

$$P_f = \xi \times \sum_{i \text{ produits}} \nu_i^{(gaz)} \times \frac{R \times T_f}{V_f}$$

Avec V_f le volume initial auquel on a retranché le volume de K_2S produit (lignes 14 et 15 du script) :

$$V_f = V_{\text{tube}} - 2 \times \xi \times \frac{M_{K_2S}}{\rho_{K_2S}}$$

Finalement,

$$P_f = 1,6 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ bar}$$

Comme on pouvait s'y attendre (Q16), cette pression très élevée va provoquer l'explosion du tube, ce qui est le but recherché pour simuler l'impact d'une balle. La température atteinte est toutefois extrêmement élevée, même si l'hypothèse d'adiabaticité est discutable, ce qui rend le procédé dangereux.

23. On commence par calculer la quantité de matière de diazote (seul gaz) en considérant que le volume des phases condensées est négligeable, et, sinon, que les solides produits sont restés dans le compartiment dans lequel se trouvaient les réactifs au départ :

$$n_{N_2} = \frac{P_0 V_a}{R T} = 5,65 \text{ mol}$$

Le diazote est produit par les deux réactions selon le bilan de matière :

$$n_{N_2} = 3\xi_1 + \xi_2$$

En réalisant un bilan de matière sur chaque transformation, on obtient :

$$n_{\text{N}_2} = 3\xi_1 + \frac{2}{10}\xi_1 = \frac{16}{5}\xi_1 \rightarrow n_{\text{NaN}_3} = 2\xi_1 = \frac{5}{8}n_{\text{N}_2} = 3,53 \text{ mol}$$

$$n_{\text{KNO}_3} = 2\xi_2 = \frac{2}{5}\xi_1 = \frac{1}{8}n_{\text{N}_2} = 0,71 \text{ mol}$$

D'où :

$$m_{\text{NaN}_3} = 229,5 \text{ g}$$

$$m_{\text{KNO}_3} = 71,4 \text{ g}$$

24. Ces masses représentent un volume total initial :

$$V = 158 \text{ mL}$$

Pour ramener le volume à moins de 1 mL, cela donnerait des masses initiales :

$$m_{\text{NaN}_3} = 1,45 \text{ g}$$

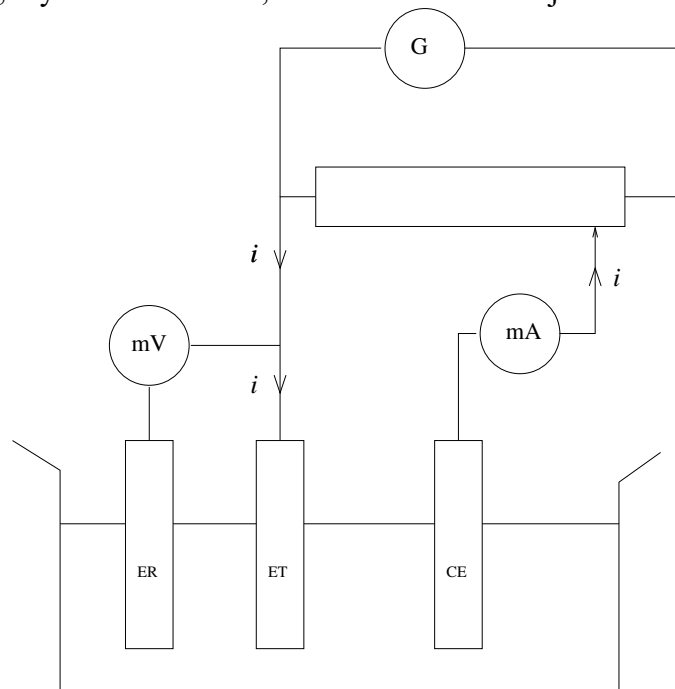
$$m_{\text{KNO}_3} = 0,45 \text{ g}$$

Donc un tube contenant moins de 2 grammes de réactifs.

B- La durabilité d'un acier

25. Le montage est réalisé avec trois électrodes, un générateur et un potentiostat :

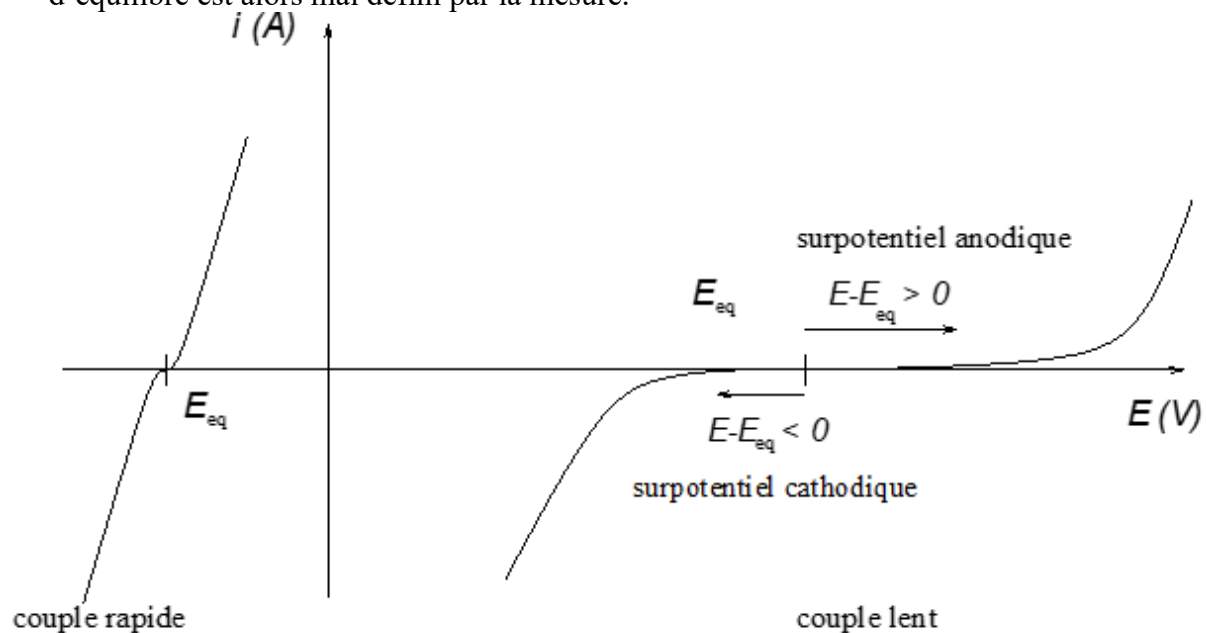
- une électrode de référence, par exemple Ag/AgCl, dans laquelle aucun courant ne passe ;
- une électrode de travail, celle que l'on étudie ;
- une contre électrode ;
- le générateur fait passer le courant entre l'électrode de travail et la contre électrode ;
- le potentiostat permet d'asservir la tension, mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ;
- le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrolyte :
 - si $i > 0$, il y a une oxydation, l'électrode de travail joue un rôle d'anode ;
 - si $i < 0$, il y a une réduction, l'électrode de travail joue un rôle de cathode.



26. Un couple, dont le potentiel d'équilibre vaut E_{eq} , associé à une électrode, constitue un système dit :

- rapide si le transfert électronique entre les deux espèces est beaucoup plus facile que le transport de matière ; on constate alors que pour un surpotentiel électrochimique faible, le courant est important ; le potentiel d'équilibre est bien défini par la mesure ;

- lent si le transfert électronique entre les deux espèces est difficile ; il faut alors appliquer un surpotentiel électrochimique important pour obtenir un courant important ; le potentiel d'équilibre est alors mal défini par la mesure.



Le surpotentiel anodique est tel que $\eta_a = E - E_{eq} > 0$.

Le surpotentiel cathodique est tel que $\eta_c = E - E_{eq} < 0$.

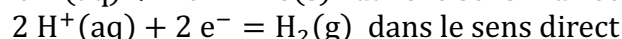
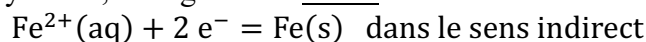
27. Il est possible de jouer sur le caractère lent ou rapide selon :

- la nature du couple à électrode fixée (pour une même électrode, certains couples peuvent être rapides et d'autres lents, en fonction notamment des différences de structure entre l'oxydant et le réducteur) ;
- la nature de l'électrode à couple donné (un même couple peut voir les surpotentiels varier en fonction de la nature de l'électrode, en lien avec le transfert électronique depuis/vers le métal).

28. Lorsque l'on accroît (en valeur absolue) le surpotentiel, le courant augmente et en conséquence la réaction électrochimique se fait plus rapidement. Elle consomme le réactif ($O_2(g)$) au niveau de l'électrode plus vite, nécessitant un renouvellement plus fréquent par diffusion (diffusion des produits loin de l'électrode et diffusion des réactifs de la solution jusqu'à l'électrode). Arrivé à un certain seuil de surpotentiel, la concentration en réactif devient nulle et une nouvelle augmentation de ce surpotentiel ne permet plus d'accroître la vitesse de réaction car elle est à présent contrôlée et limitée par la diffusion du réactif (ou des produits). Le courant ne peut alors plus augmenter (en valeur absolue). Il prend une valeur asymptotique limite, appelée courant de diffusion, qui fait apparaître un palier sur la courbe courant - potentiel.

Sur la figure 2, ce palier est observé pour une densité de courant de $-3,7 \text{ mA/cm}^2$.

29. La corrosion correspond à une oxydation du fer. Le fer métallique joue alors le rôle d'une électrode, siège d'une oxydation, il s'agit d'une anode.

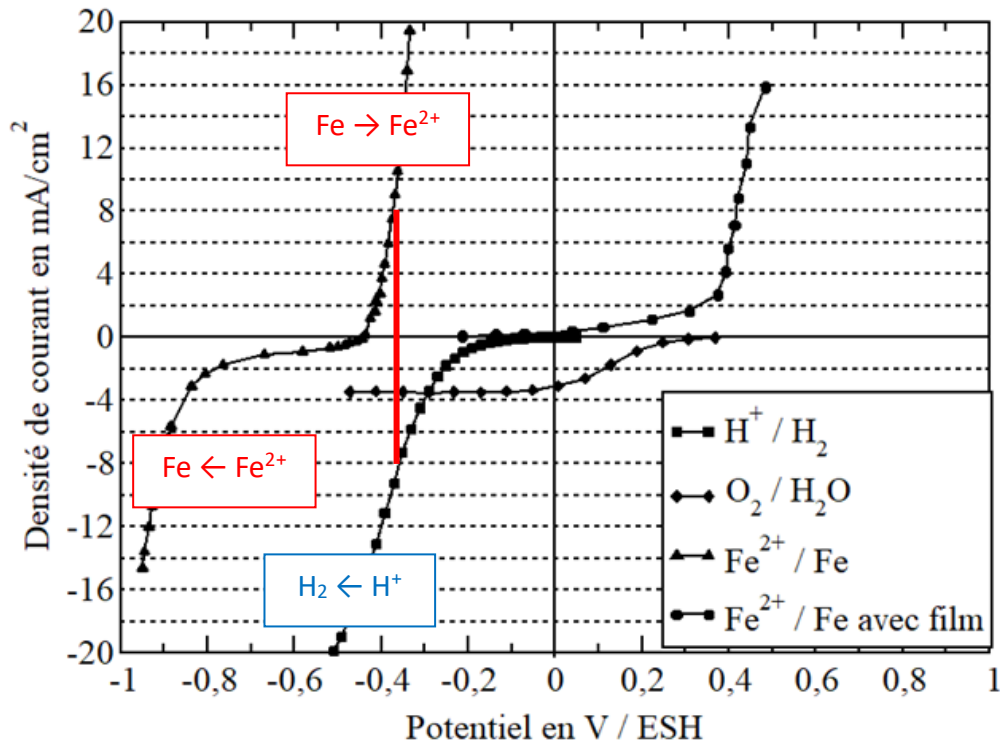


Le potentiel d'équilibre du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ est donné par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^2 P^\circ}{C^{\circ 2} P_{\text{H}_2}} \right) = -0,06 \text{ V pour pH} = 1,0 \text{ et } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$$

D'après la figure 2, le surpotentiel cathodique pour $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ est ainsi $\eta_c = -0,14 \text{ V}$.

30.



Le courant de corrosion, dans le cas du fer non protégé, est de **8 mA/cm²**.

31. La passivation correspond à la protection du métal par oxydation du métal et formation d'une couche d'oxyde imperméable à la surface de ce métal. Il s'agit d'un blocage cinétique, le métal en profondeur est inaccessible.

Il est effectivement possible de protéger un métal de la corrosion par peinture : on dépose une couche de peinture qui isole le métal du milieu oxydant.

On peut citer la protection par anode sacrificielle : on met le métal en contact avec un autre métal au potentiel d'équilibre plus faible, son oxydation ayant un courant plus élevé, elle se fait de façon privilégiée.

32. Dans le cas du fer protégé, le courant de corrosion devient quasi-nul : on peut déposer sur l'arme une couche de polyalanine pour protéger l'arme contre la corrosion.

C- La simulation d'une attaque acide

33. La propanone est toxique et inflammable. Il convient d'utiliser des dispositifs de protection collective (sorbonne) mais également des dispositifs de protection individuels (lunettes, gants, blouse). La manipulation doit être réalisée loin de toute source de chaleur.

34. Le paramètre A , homogène à l'inverse d'une unité de temps, représente un facteur pré-exponentiel caractéristique de la réaction à température nulle.

Le paramètre n , sans dimension, représente l'ordre de la réaction.

Le paramètre E_a , en J · mol⁻¹ représente une énergie d'activation.

Il est possible d'expliquer l'origine de la relation (12) en remarquant, par analogie, qu'elle est similaire à l'expression de la loi vitesse d'une réaction que l'on pourrait écrire et dans laquelle on introduirait la dépendance en température de la constante cinétique à l'aide de la loi d'Arrhenius :

$$v = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt} = k \times [\text{réactif}]^n = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \times [\text{réactif}]^n$$

35. La transformation considérée ici correspond à la dégradation d'un polymère. En conséquence, les réactifs changent au cours de la transformation puisque la taille moyenne des chaînes de polymère diminue. Par ailleurs, la taille moyenne des chaînes initialement présentes dans l'échantillon ne correspond pas à une unique taille de chaîne. En conséquence, pour tenir compte de la polydispersité et de son évolution au cours de la transformation, il n'est pas possible d'avoir recours à des quantités de matière, mais plutôt à la masse de l'échantillon de polystyrène qui diminue au cours de la transformation.

36. L'avancement est rigoureusement nul s'il n'y a pas de réaction : cela correspond au cas où la température est nulle. Une fois la température finale atteinte, l'avancement est égal à l'avancement final.

On exprime $d\alpha$ selon :

$$d\alpha = \frac{d\alpha}{dt} \times \frac{dt}{dT} \times dT = A \times (1 - \alpha)^n \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \times \frac{1}{\beta} dT$$

On a alors :

$$F(\alpha_{\text{fin}}) = \int_0^{\alpha_{\text{fin}}} \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_{\text{fin}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$

37. Chaque réaction correspond à une brisure d'une chaîne en large excès de propanone (il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à la propanone) : en vertu de la loi de Van't Hoff, il est plausible de considérer que la cinétique est d'ordre 1 par rapport au polymère.

En traçant le terme de gauche en fonction de l'inverse de la température finale, on obtient l'énergie d'activation comme la pente (à $1/R$ près) de la droite. Cela est raisonnable à condition que le terme dépendant de la température dans le logarithme népérien soit relativement faible.

On aurait alors :

$$\ln\left(-\frac{\ln(1 - \alpha_{\text{fin}})}{T_{\text{fin}}^2}\right) \approx -\frac{E_a}{RT_{\text{fin}}} + \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right]$$

Le paramètre A est alors déterminé par l'ordonnée à l'origine.

Pour vérification, si l'on prend $E_a \sim 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (cf. courbe), alors on trouve, à $T_{\text{fin}} = 400 \text{ K}$:

$$1 - \frac{2RT_{\text{fin}}}{E_a} = 0,95$$

L'approximation est raisonnable.

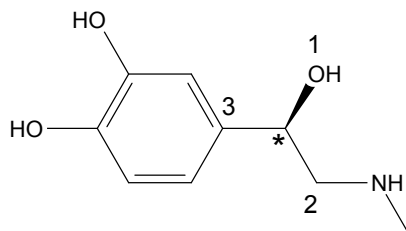
38. Il apparaît que l'énergie d'activation dépend du taux de réaction, ce qui est contre-intuitif, mais il faut se rappeler que le taux de conversion est ici exprimé en termes de masse. L'énergie d'activation augmente puis diminue, ce qui semble cohérent avec une polydispersité qui augmente très fortement en début de réaction multipliant ainsi les tailles de chaînes et rendant plus complexe la décomposition des grandes chaînes restantes. Puis, au fur et à mesure que le polymère se décompose, la polydispersité se réduit petit à petit pour tendre vers une valeur qui doit être typique de la décomposition du dimère en deux monomères. Ainsi, l'hypothèse d'un modèle arrhénien n'est pas incompatible avec les résultats observés.

Les énergies d'activation étant relativement élevées, le fait d'utiliser de la propanone chaude permet d'accélérer la cinétique.

Troisième partie – La synthèse de l'adrénaline

39. La molécule possède un centre stéréogène qui est un atome de carbone asymétrique, celui qui porte la fonction alcool.

La configuration (*R*) est déterminée à l'aide des règles CIP : $O > C(N,H,H) > C(C,C,C) > H$.

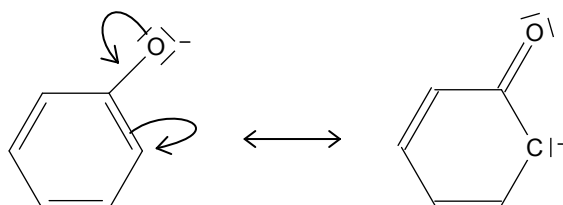


Les deux isomères de configuration possibles, images l'un de l'autre par un miroir plan, sont énantiomères.

40. Les signaux décrits ici sont :

- 2,29 ppm : le moins déblindé, les protons du méthyle.
- 2,49 – 2,52 ppm : les deux protons diastéréotopes du CH₂, couplés entre eux et avec le proton porté par l'atome de carbone asymétrique (doublet de doublet).
- 4,44 ppm : le proton porté par l'atome de carbone asymétrique, couplé avec les deux protons du CH₂ diastéréotopes (doublet de doublet).
- 6,55 à 6,72 ppm : les trois protons benzéniques.

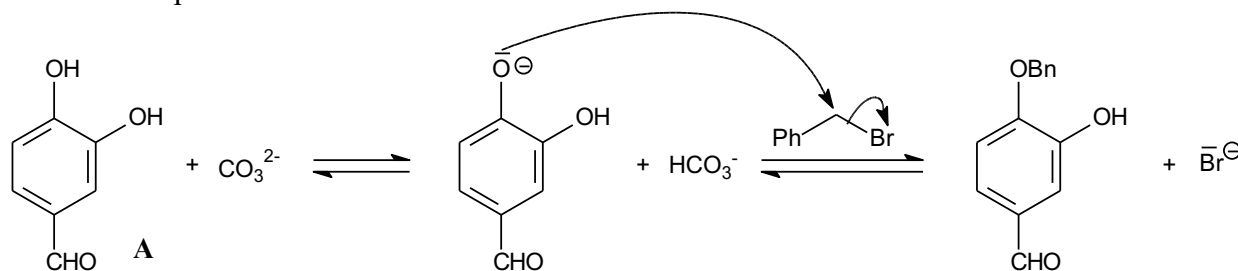
41. Pour comparer deux pK_A , il faut comparer la stabilité des formes mises en jeu. Ici, c'est la forme basique qui va déterminer la différence de pK_A . En effet, pour le phénolate, la charge est délocalisable sur le cycle aromatique. Cette délocalisation traduit un recouvrement orbitalaire à l'origine d'une plus grande stabilité.



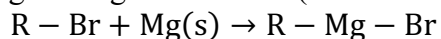
Si la forme basique est plus stable pour le phénolate que le cyclohexanolate, cela implique qu'elle dispose d'une région de prédominance plus grande. La prédominance est fixée autour de la valeur du pK_A , la forme basique étant majoritaire pour des pH supérieurs au pK_A . En conséquence, le pK_A du couple phénol / phénolate sera plus faible que celui du couple cyclohexanol / cyclohexanolate.

Il faut une base suffisante pour déprotoner deux fonctions phénols de $pK_A \sim 10$, donc au moins 14, on peut le faire avec NaOH ou CH₃CH₂ONa, voire Na₂CO₃.

La synthèse de Williamson se poursuit par S_N2 sur le carbone primaire du bromure de benzyle, le processus se répétant une seconde fois :



42. Réaction de synthèse d'un organomagnésien mixte (ici un bromé) :



Les magnésiens sont des bases très fortes ($pK_A > 40$), ce qui fait que toute trace d'eau va détruire le réactif de Grignard. Il faut donc :

- utiliser un solvant anhydre et aprotique, typiquement un étheroxyde ;
- réaliser la synthèse dans de la verrerie sèche ;
- éviter tout contact avec l'eau, en particulier en utilisant une garde à $CaCl_2$ au-dessus du réfrigérant.

De plus, il faut :

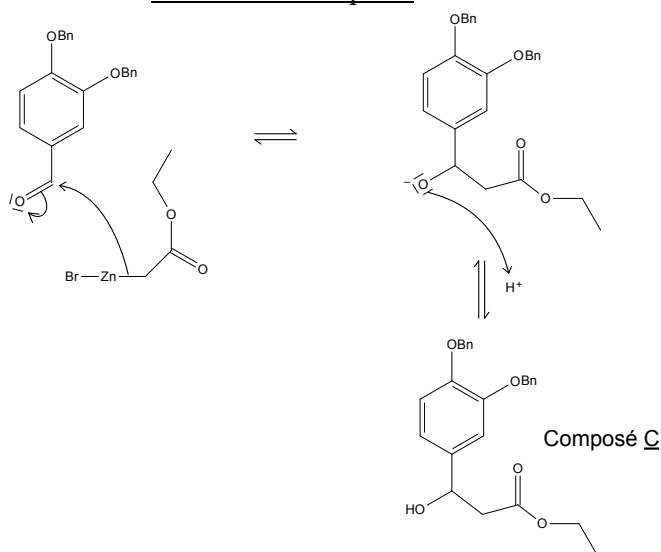
- stabiliser le magnésien produit à l'aide d'une base de Lewis (l'étheroxyde joue ce rôle) ;
- éviter la réaction de Würtz, pour cela l'halogénoalcane est ajouté progressivement dans le ballon contenant le solvant et le magnésium solide.

43. Le composé **B** est carbonylé (aldéhyde), dont le caractère électrophile peut être modélisé par la lacune que porte le carbone lorsqu'on délocalise un doublet de la liaison $C=O$ sur l'oxygène.

L'organométallique utilisé présente une fonction ester, également électrophile. L'oxygène du groupe OEt possède un caractère mésomère donneur, ce qui amoindrit le caractère électrophile du carbone fonctionnel, et donc rend ce dernier moins électrophile que celui d'un aldéhyde.

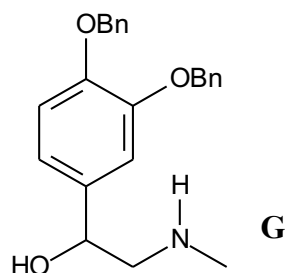
On constate que l'électronégativité du zinc est plus élevée que celle du magnésium : la liaison avec le carbone sera donc moins polarisée. En conséquence, le carbone dans un organozincique aura un caractère moins nucléophile que pour un organomagnésien. Ce dernier réagissant avec un ester (pour former un alcool), EtO_2C-CH_2MgBr ne pourrait pas être préparé sans qu'il ne réagisse sur un autre EtO_2C-CH_2MgBr . Ce problème disparaît avec un organozincique, peu réactif sur un ester qui est moins électrophile qu'un aldéhyde.

44. Structure de **C** et mécanisme d'addition nucléophile :

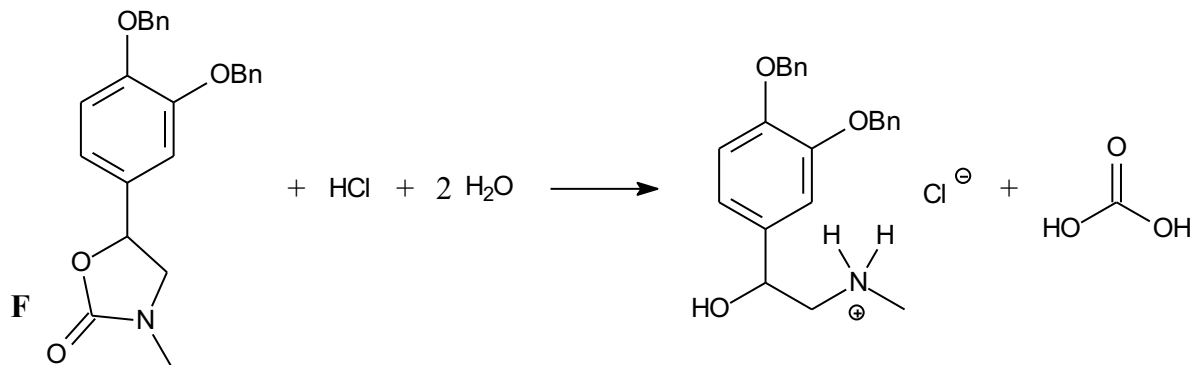


45. Il faut utiliser une base de Brönsted forte (comparaison des pK_a) pour déprotoner l'azote mais éviter d'ajouter un composé ayant un caractère nucléophile (qui réagirait ensuite sur ICH_3) d'où le choix de NaH.

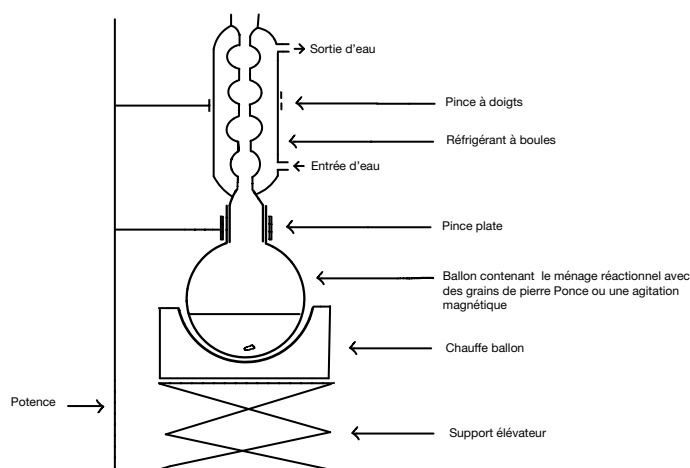
46. Structure de **G** :



En milieu acide, on obtient l'ammonium selon :



Montage à reflux :



47. Il s'agit de la protection des fonctions phénols. En effet, comme on l'a vu lors de la réponse à la question 40, les protons des phénols sont acides et susceptibles de réagir en présence d'une base forte, ici l'organozincique. De plus, les réactions acides – bases étant plus rapide cinétiquement (en général) que les réactions électrophiles – nucléophiles, tout l'organozincique aurait été consommé sur les seules fonctions phénols.

48. Il n'y a *a priori* pas de stéréosélectivité, donc on obtient un mélange racémique à la fin.

49. La biosynthèse passe par la dopamine qui ne présente pas de centre stéréogène. L'étape suivante, grâce à la dopamine β-hydroxylase, permet de former un atome de carbone asymétrique, dans une seule configuration. C'est à cette étape que le centre stéréogène de l'adrénaline est formé avec la bonne configuration.

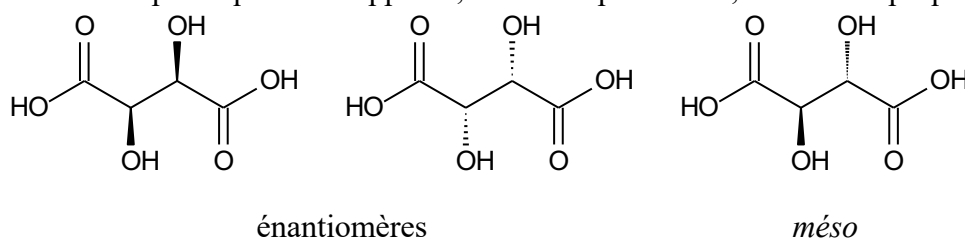
50. Cette biosynthèse utilise (évidemment) des composés biologiques, et les sous-produits sont également des composés biologiques qui peuvent être utilisés dans d'autres processus. De plus, elle produit un composé énantiomériquement pur plutôt qu'un mélange racémique dont il faut ensuite séparer les constituants.

La synthèse chimique de la figure 5 utilise notamment :

- du bromure de benzyle, dont le Br puis la chaîne carbonée sont ensuite éliminés, sans réelle possibilité de réutilisation (protection / déprotection, inutile dans la biosynthèse) ;
- un organozincique, dont le zinc est ensuite éliminé ;
- de l'hydrazine H_2N-NH_2 dont un atome d'azote est ensuite éliminé.

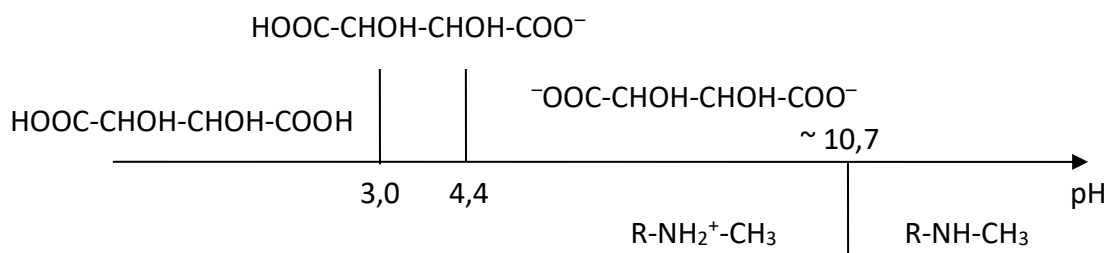
L'économie d'atomes est ainsi nettement plus importante dans la biosynthèse que dans celle de la figure 5.

51. L'acide tartrique présente trois stéréoisomères de configuration : un couple d'énantiomères, dont les pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés, et un composé *méso*, achiral et optiquement inactif.



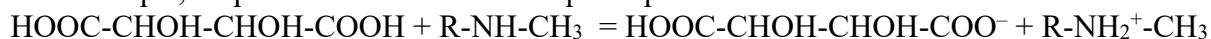
La pureté d'un échantillon peut être déterminée par mesure du pouvoir rotatoire, à l'aide d'un polarimètre de Laurent.

52. Les diagrammes de prédominance sont les suivants :



On ne tient ici pas compte des acidités des phénols, sans influence sur la suite du raisonnement.

Les domaines de prédominance de l'acide tartrique et de l'adrénaline sont disjoints. Avec un excès d'acide tartrique, on peut observer la réaction quasi-quantitative



53. Les deux énantiomères de l'adrénaline peuvent former des sels :

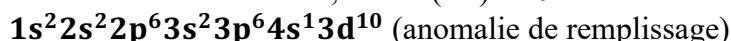
- énantiomères, donc de propriétés physiques identiques, à partir de l'acide tartrique *méso* ;
- diastéréoisomères, donc de propriétés physiques différentes, à partir d'une forme chirale de l'acide tartrique.

On se placera dans le second cas : avec des propriétés différentes, comme leur solubilité, on pourra séparer les deux sels. Un milieu basique permettra ensuite de régénérer l'adrénaline. Cette opération s'appelle dédoublage du mélange racémique.

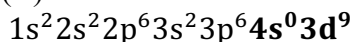
Quatrième partie – La réalisation d'un ordinateur quantique

54. Un qubit nécessite deux états magnétiques distincts : un système à couches fermées ne permet pas d'obtenir un qubit et il faut un électron célibataire. Un système possédant un spin $S = 1/2$ respecte ce critère (spin $+ 1/2$ à l'état fondamental ou $- 1/2$ dans l'état excité).

55. On utilise le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski pour établir la structure électronique du cuivre dans son état fondamental, avec $Z(\text{Cu}) = 29$:



La structure électronique du Cuivre (II) s'en déduit :



On enlève l'électron 4s avant les 3d car ils a un nombre quantique principal plus élevé et donc une énergie plus élevée également.

La structure est en $3d^9$, donc 4 orbitales 3d sont pleines et une orbitale possède un unique électron de spin $\pm 1/2$ (règle de Hund), ce qui remplit bien le critère $S = 1/2$.

56. On constate que $\tau_2 \approx \tau_3 \rightarrow 0$. On peut donc supposer que ces deux complexes ont une géométrie quasiment plan-carrée.

Pour le complexe 1, le résultat est plus nuancé, il est entre les deux mais plus proche d'une structure tétraédrique, on la simplifiera donc dans ce qui suit comme étant tétraédrique.

Tous les atomes (O et N) impliqués dans les liaisons des complexes possèdent des doublets non liants et sont donc σ -donneurs. Les interactions des quatre orbitales (de type p) décrivant les doublets non liants avec, surtout, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du centre métallique peuvent expliquer une structure de type plan-carré plutôt que tétraédrique.

Il est également possible d'observer une structure plan-carrée « complétée » par deux ligands, à plus longue distance et interagissant moins avec le centre métallique, dans l'axe perpendiculaire au plan (octaèdre déformé).

57. Un ligand est dit polydente lorsqu'il possède plusieurs atomes susceptibles d'être liés au métal (plusieurs sites de denticité).

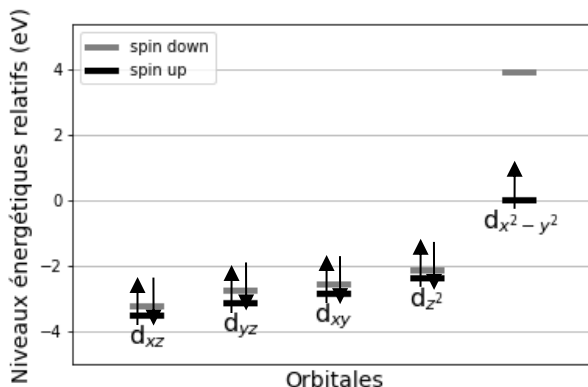
Ces ligands sont efficaces pour former des complexes pour des raisons entropiques (effet chélate).

58. On classe du moins rigide au plus rigide :

- le complexe 1 sera le moins rigide, que ce soit du fait de sa géométrie intermédiaire mais également du caractère moins covalent de sa structure (distance Cu-N plus grande) ;
- le complexe 2 est plus rigide que 1 mais moins que 3 car, même s'il a la distance cuivre – azote la plus faible, sa géométrie est moins plan-carrée que celle du complexe 3 ;
- le complexe 3 est le plus rigide car il a la géométrie la plus proche de celle d'un plan carré et donc le recouvrement qui le stabilise le plus ; par ailleurs, son ligand étant très rigide (cyclique) et avec une forte délocalisation, sa propre structure doit être très difficilement déformable.

Moins rigide, le complexe 1 aura sans doute une durée de vie plus faible dans l'état quantique voulu, et il doit ainsi être éliminé de la liste des candidats qubits.

59. Il y a, comme en Q54, neuf électrons à placer sur les orbitales, après la levée de dégénérescence. Dans l'état de plus basse énergie :



Le système est toujours de spin $\frac{1}{2}$, avec deux états identifiables : le cation cuivre (II) ainsi complexé reste un candidat qubit.

60. L'écart énergétique selon les deux orientations de spin pour l'électron occupant l'orbital $d_{x^2-y^2}$ est de 4 eV soit **386 kJ·mol⁻¹**. Cette valeur est suffisamment élevée pour que les deux états soient identifiables, ce qui est critère de choix.

61. Pour le complexe 3, on observe un pic d'absorption vers 330 cm⁻¹, ce qui correspond à la valeur du paramètre Δ_l pour ce complexe. Pour le complexe 2, le pic est observé vers 280 cm⁻¹, ce qui peut être associé au paramètre Δ_l de ce complexe même si l'accord est ici moins bon.

Les mesure d'infrarouge lointain renseignent ainsi sur la relaxation locale des complexes (déformations et vibrations).

62. On a vu que le complexe 3 est le plus rigide, ce qui peut expliquer un nombre d'onde plus élevé pour le maximum d'absorption, en lien avec la loi de Hooke (même si on ne peut pas modéliser simplement tout le complexe par un simple ressort).

D'après la relation (17), une valeur de Δ_l plus élevée conduit à une valeur de t_1 plus élevée, ce qui est un but recherché : le complexe 3 est ainsi préférable pour une utilisation comme qubit.

On peut d'ailleurs calculer numériquement les contributions de la relaxation locale au temps de relaxation du complexe, après conversion de Δ_l en énergie : $\frac{\Delta_l}{T}$ doit être remplacé par $\frac{hc\Delta_l}{k_B T}$. Pour $T = 100$ K (en lien avec la figure 10), on obtient : $t_{1,C2} = 1,25 \mu s$ et $t_{1,C3} = 10,0 \mu s$

63. C'est un temps de vie d'au moins une microseconde qui est recherché : d'après la figure 10, cela est possible pour une température inférieure à **180 K**.

Cette même figure 10 indique que, pour des températures légèrement inférieures à cette limite, c'est le terme « modes locaux » qui est le plus proche des résultats expérimentaux, et qui contribue ainsi principalement à la relation du complexe.