

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2008

FILIÈRE **PC**

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **n'est pas** autorisée.
L'épreuve comporte deux problèmes indépendants.

Premier problème

Vers la synthèse de composés hétérocycliques

Données

Énergies de liaisons

$E(\text{C-C}) = 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E(\text{C=C}) = 600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E(\text{C-N}) = 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $E(\text{C=N}) = 600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E(\text{C-O}) = 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E(\text{C=O}) = 800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $E(\text{C-H}) = 410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E(\text{O-H}) = 460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E(\text{N-H}) = 390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Données de spectroscopie infrarouge (IR)

(Nombre d'onde des bandes d'absorption en cm^{-1})

OH	NH	CH aromatique	CH aliphatique	CN
3300-3600	3200-3500	3000-3100	2800-3000	2200-2300
$\text{R}_2\text{N-HC=O}$	R-HC=O	$\text{R-CO-R}'$	C=C	
1730-1750	1720-1740	1700-1720	1600-1650	

Les hétérocycles (cycles comportant au moins un hétéroatome (O, N ou S)) sont présents dans de nombreuses molécules biologiquement actives et l'on retrouve parmi elles de nombreux médicaments et produits phytosanitaires. La synthèse de ce type de structures a fait l'objet de nombreux travaux et l'on trouve maintenant des synthèses extrêmement rapides et efficaces faisant appel à des intermédiaires un peu exotiques comme les nitriles et isonitriles. Nous allons, dans ce sujet, nous intéresser à ces deux familles historiquement liées et montrer comment elles permettent de former en peu d'étapes des structures d'intérêt pharmacologique. Ce sujet ne requiert aucune connaissance préalable quant aux réactivités de ces types de composés mais de nombreuses analogies avec les dérivés carbonylés seront possibles.

A. Les nitriles

Les nitriles sont des composés organiques comportant le groupe cyano ou nitrile (CN) lié à une chaîne carbonée. Ces fonctions organiques permettent d'envisager des réactions extrêmement variées à partir de composés relativement stables puisque certains d'entre eux sont même utilisés comme solvant (l'acétonitrile ou éthanenitrile **1**, CH₃CN, par exemple).

1. Structure, propriétés

a) Proposer une structure de Lewis pour l'ion cyanure CN⁻. À quelle molécule est-il isoélectronique ?

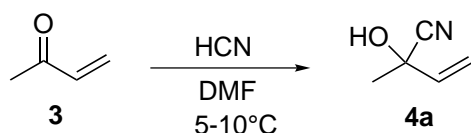
b) Comparer la réactivité nucléophile du site carboné et du site azoté dans l'ion CN⁻.

c) Proposer une structure de Lewis pour l'acétonitrile **1** de formule CH₃CN.

d) Le site carboné est le site d'attaque préférentielle d'un réactif nucléophile et le site azoté le site d'attaque préférentielle d'un réactif électrophile. Justifier ce comportement.

2. Synthèse

Une voie de synthèse classique des nitriles consiste à partir de dérivés carbonyles. Lorsque la méthylvinylcétone (but-3-èn-2-one) **3** est traitée par de l'acide cyanhydrique (cyanure d'hydrogène) dans le diméthylformamide (DMF) à basse température (5 à 10°C), la cyanhydrine **4a** est obtenue avec un bon rendement.



Le composé **4a** présente 3 bandes d'absorption caractéristiques en infrarouge (IR) :

- une bande large à 3600 cm⁻¹
- une bande à 2250 cm⁻¹
- une bande à 1650 cm⁻¹.

a) Attribuer les différentes bandes d'absorption observées en IR.

Lorsque la réaction est effectuée à 80°C, il se forme un nouveau produit **4b** de formule brute C₅H₇NO. Celui-ci présente en IR deux bandes d'absorption caractéristiques :

- une bande à 2250 cm⁻¹
- une bande à 1715 cm⁻¹.

b) Quel est le produit **4b** formé au cours de cette réaction ?

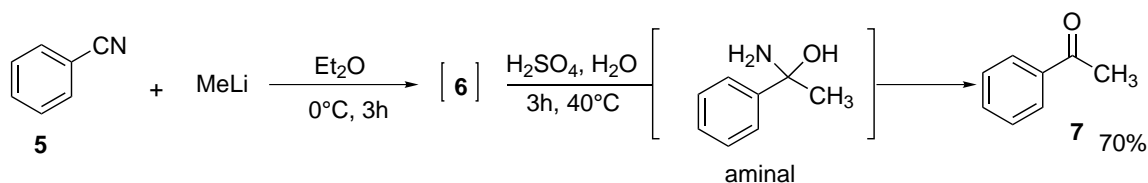
c) Ce même produit **4b** est également obtenu en traitant le composé **4a** par de l'acide

cyanhydrique dans le DMF à 80°C ; proposer un mécanisme pour passer de **4a** à **4b**. On admettra que, dans les conditions opératoires, il s'établit un équilibre entre HCN et sa base conjuguée.

d) En vous aidant des valeurs des énergies de liaison, justifier l'obtention du seul composé **4b** à haute température (80°C).

3. Réactions d'addition

La réaction d'addition du méthyllithium sur le benzonitrile **5** est réalisée dans l'éther diéthylique (ou éthoxyéthane), à 0°C. Après 3 heures d'agitation à cette température, de l'acide sulfurique dilué est ajouté goutte à goutte puis le mélange réactionnel est chauffé légèrement pendant 3 heures. L'acétophénone **7** est isolée avec 70% de rendement.

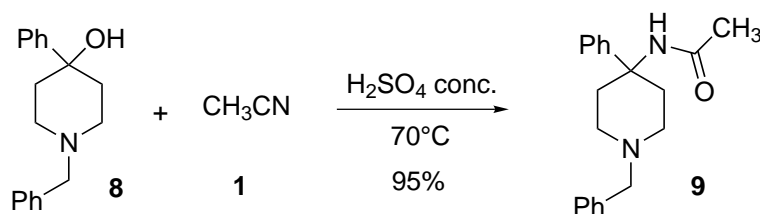


a) Proposer une structure pour l'intermédiaire réactionnel **6** formé après addition de l'organolithien sur le benzonitrile **5**.

b) L'acétophénone **7** n'est obtenue qu'après hydrolyse acide du milieu réactionnel. Au cours de l'hydrolyse, se forme un intermédiaire aminal (ou aminocétal) dont la structure est présentée ci-dessus. Proposer un mécanisme pour expliquer l'obtention du composé **7** à partir de l'intermédiaire **6** dans ces conditions.

4. Réaction de Ritter

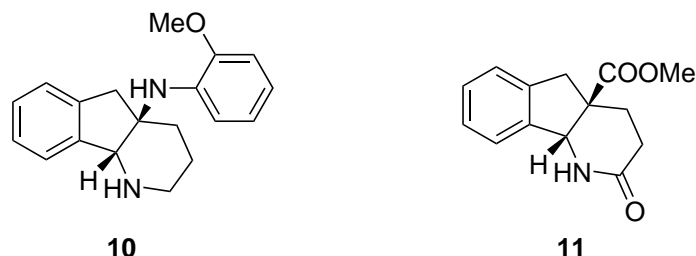
La réaction de Ritter permet de transformer un alcool en amide. Pour cela, l'alcool est traité par un nitrile en milieu acide fort. Ainsi, par exemple, l'alcool **8** mis en solution dans l'acétonitrile **1** en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré conduit, après quelques heures à 70°C, à l'amide **9** avec un excellent rendement.



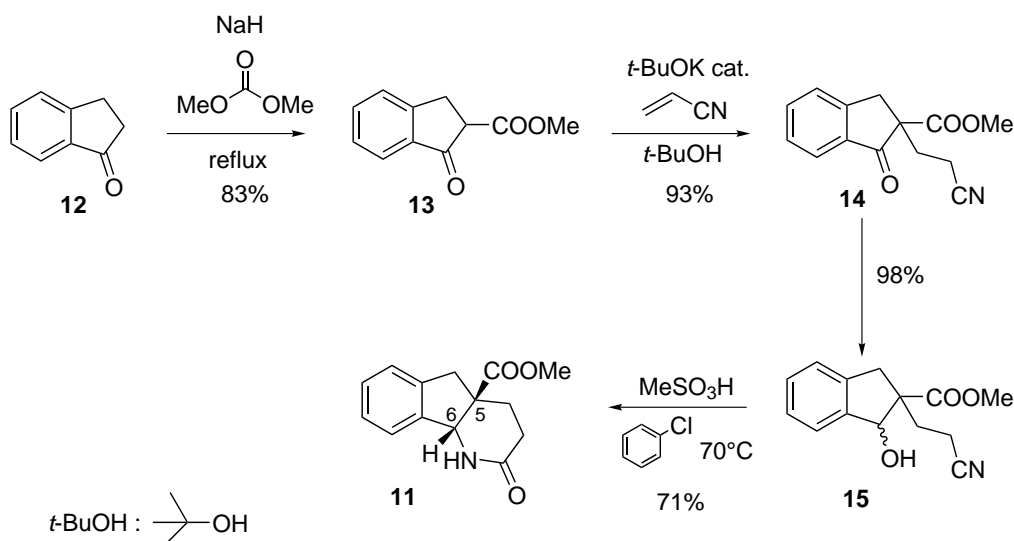
a) Proposer un mécanisme réactionnel pour cette transformation sachant que lorsque l'alcool **8** est chauffé en présence d'acide sulfurique, un intermédiaire réactionnel chargé est formé.

b) Application à la synthèse d'un composé biologiquement actif.

En 2000, a été publiée une synthèse rapide et efficace de la pipéridine **10**, antagoniste non peptidique des récepteurs NK1 (ces antagonistes sont notamment utilisés comme anxiolytiques).



Précurseur de **10**, la molécule **11** peut être obtenue à partir de **12**. Pour cela, le composé **12** est mis en solution dans le carbonate de diméthyle ($\text{CO}(\text{OMe})_2$) et traité par une base, l'hydrure de sodium (NaH) pour former le β -cétocrotonate **13**. Ce dernier est ensuite traité par une quantité catalytique de *tert*-butanolate de potassium dans le *tert*-butanol en présence d'un léger excès d'acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) pour conduire au dérivé **14**. Celui-ci est réduit chimio-sélectivement pour conduire à l'alcool **15**. Ce dernier, mis en solution dans un mélange 1/1 chlorobenzène/acide méthanesulfonique (MeSO_3H), conduit au précurseur **11** attendu.



b.1 Proposer un mécanisme pour la première étape (**12** \rightarrow **13**).

b.2 Au cours de l'étape de formation de **14**, montrer que seule une quantité catalytique de *tert*-butanolate de potassium est nécessaire.

On donne dans le DMSO le $\text{pK}_a = 29$ du couple $t\text{-BuOH}/t\text{-BuO}^-$ et les pK_a des couples modèles suivants : $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOMe}/[\text{CH}_3\text{COCHCOOMe}]^-$ $\text{pK}_a = 14$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}/[\text{CH}_3\text{CHCN}]^-$ $\text{pK}_a = 32$. On admettra que ces valeurs fournissent un ordre de grandeur des pK_a de composés analogues dans le *t*-BuOH.

b.3 La réduction chimio-sélective de la cétone **14** pour obtenir l'alcool **15** est assurée par NaBH_4 dans le méthanol. Proposer un mécanisme réactionnel simplifié pour cette réaction.

b.4 Au cours de la dernière étape, seuls les isomères (*5R*, *6R*) et (*5S*, *6S*) sont obtenus. Comment expliquer que, quelle que soit la configuration du carbone portant initialement la fonction alcool, seuls ces deux isomères sont obtenus en fin de réaction ?

B. Les isonitriles

Les isonitriles sont des composés organiques qui possèdent un carbone divalent. Ce carbone présente à la fois un doublet et une lacune électronique, comme représenté ci-dessous. Cette description reflète le caractère ambivalent de cette espèce qui peut réagir soit comme électrophile soit comme nucléophile.

1. Structure et réactivité

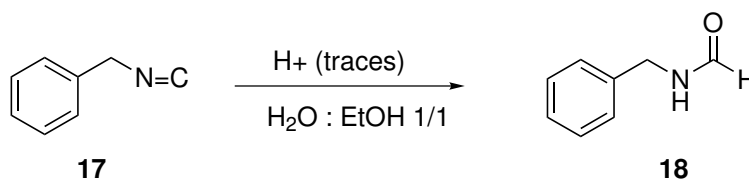
a) En écrivant les formes mésomères du méthyl isonitrile **16**, prévoir la polarité de la liaison C=N.



b) Le site carboné est à la fois le site d'attaque préférentielle d'un réactif nucléophile et d'un réactif électrophile. Justifier ce comportement.

2. Hydrolyse acide

Les isonitriles sont des composés particulièrement instables en milieu acide. Ainsi, le benzyl-isonitrile **17**, mis en solution dans un mélange eau : éthanol 1/1 en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, réagit pour donner le *N*-benzyl formamide **18** correspondant.



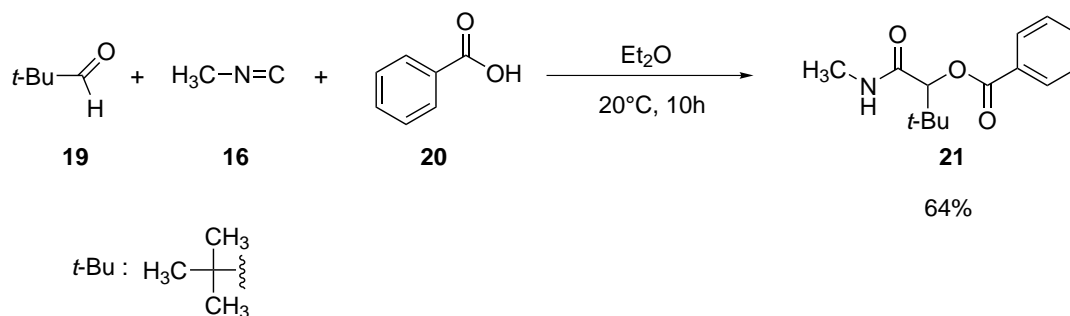
a) Écrire l'équilibre de protonation de l'isonitrile **17**, en explicitant les deux formes mésomères de la forme protonée.

b) Proposer un mécanisme pour la réaction d'hydrolyse en prenant soin de montrer le rôle catalytique de l'acide.

3. Réactions multicomposant et isonitriles

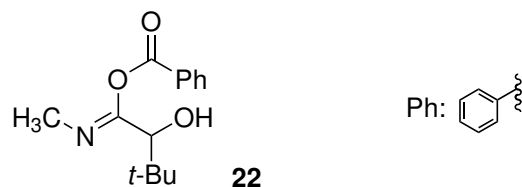
Une réaction est dite multicomposant lorsque trois composés au moins sont mis en réaction et que chacun de ces réactifs constitue un fragment du produit final. Ces réactions sont très importantes notamment dans l'industrie car elles permettent d'obtenir le produit attendu en une étape nécessitant seulement un réacteur ainsi que l'usage de peu de solvants (une seule réaction au lieu de plusieurs, pas de purification des intermédiaires). Les isonitriles sont à l'origine du développement d'une réaction multicomposant, la réaction de Passerini, que nous nous proposons d'étudier ici plus en détail.

Cette réaction, mise au point par Passerini en 1921, permet de coupler, en une étape, l'aldéhyde **19**, l'isonitrile **16** et l'acide carboxylique **20** avec un rendement de 64%.



a) Écrire l'équilibre acido-basique qui s'établit lorsque l'on met en présence l'acide carboxylique et l'aldéhyde.

b) Au cours de la réaction de Passerini, il se forme l'intermédiaire **22**.



Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation du composé **22** en faisant intervenir l'isonitrile comme un nucléophile.

c) L'intermédiaire **22** subit une transformation intramoléculaire conduisant au produit **21**.

Proposer un mécanisme pour expliquer le passage de **22** à **21**.

d) Cette dernière réaction est très déplacée dans le sens de formation du produit **21**. C'est cette étape qui, déplaçant l'ensemble des équilibres précédents, permet d'obtenir le produit attendu de manière efficace. Faire un bilan thermodynamique de la réaction et justifier le déplacement des équilibres.

Fin du premier problème

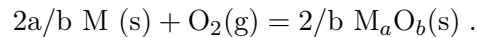
Deuxième problème

Corrosion sèche, protection des métaux vis-à-vis de l'oxydation

Le problème porte sur l'étude thermodynamique et cinétique de formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal ou d'un alliage en présence de dioxygène gazeux.

Nous noterons M l'atome de métal, quelle que soit sa nature (Fe, Cr, ...) et M_aO_b l'oxyde correspondant.

L'équation bilan de la transformation d'un métal en son oxyde peut être écrite :



On admet dans la suite du problème que $M(s)$ et $M_aO_b(s)$ ne sont pas miscibles à l'état solide et ne forment donc pas de solution solide.

On s'intéresse aux alliages Fe-Cr.

Pour les alliages dont la teneur en chrome est supérieure à 13%, la résistance à la corrosion sèche est due à la formation d'une couche externe protectrice de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 dans un domaine de température compris entre 600 et 800°C.

Pour les alliages plus dilués en Cr et à haute température, la couche d'oxyde protectrice est formée de deux sous-couches :

- Une sous-couche interne contiguë au métal, de magnétite Fe_3O_4 ou (FeO, Fe_2O_3) dont les ions fer (III) sont partiellement substitués par des ions chrome (III), la limite supérieure étant représentée par la formule $FeCr_2O_4$. On peut formuler la composition de cette sous-couche interne de la façon suivante $Fe_{(3-x)}Cr_xO_4$ avec x compris entre 0 et 2. La valeur de x varie de façon continue entre 0 et 2.
- Une sous-couche externe d'hématite Fe_2O_3 quasi pure.

Dans la suite du problème, on ne s'intéresse qu'aux alliages de teneur supérieure à 13% en Cr.

I. Aspect thermodynamique de la corrosion sèche

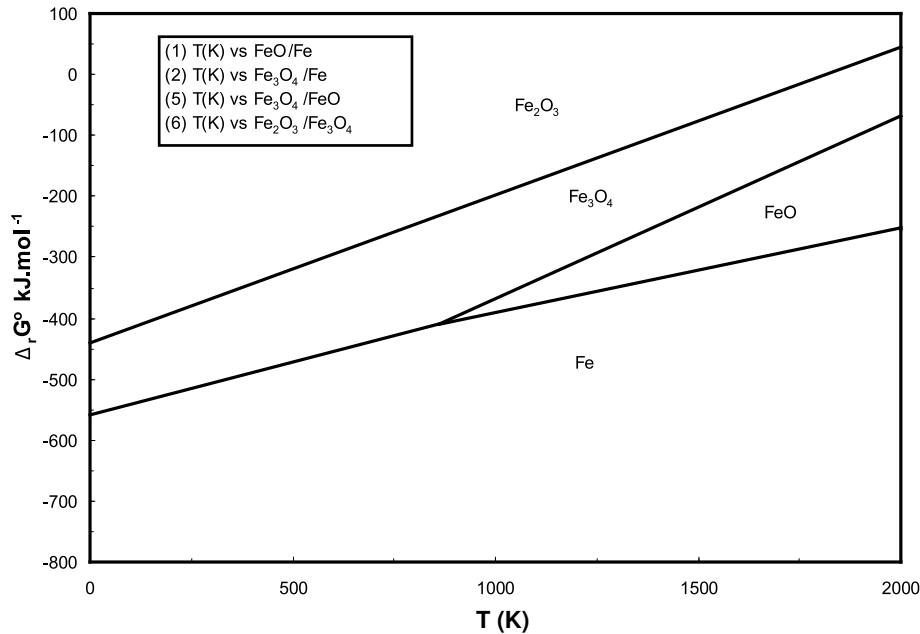
I.1. Diagramme d'Ellingham

On s'intéresse aux couples : Fe/FeO(1) ; Fe/Fe₃O₄(2) ; Fe/Fe₂O₃(3) ; Cr/Cr₂O₃(4) ; pour lesquels les enthalpies libres de formation des oxydes se référant à une mole de O₂ valent respectivement :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0(T) &= -533 + 0,14 T \text{ en kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r G_2^0(T) &= -560 + 0,17 T \text{ en kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r G_3^0(T) &= -548 + 0,18 T \text{ en kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r G_4^0(T) &= -750 + 0,17 T \text{ en kJ mol}^{-1} .\end{aligned}$$

I.1.a) Préciser les approximations thermodynamiques qui conduisent aux expressions linéaires de $\Delta_r G^0(T)$.

I.1.b) Situer le couple Cr/Cr₂O₃ (4) sur le diagramme ci-dessous correspondant aux équilibres successifs d'oxydation du Fe. Que peut-on en conclure? Il est inutile de reproduire le diagramme.

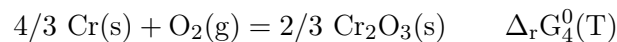
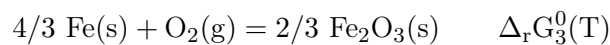


I.1.c) Justifier pourquoi un alliage Fe,Cr rend le fer inoxydable. Pourquoi la teneur en Cr modifie-t-elle la nature de l'oxydation en surface?

I.2. Étude de l'oxydation d'un alliage Fe,Cr solide

On considère un alliage Fe,Cr comme une solution solide idéale de fraction molaire N en atome de Cr.

On suppose pour simplifier que chaque métal de l'alliage est susceptible d'être oxydé selon les équations bilan :



Les oxydes métalliques ne sont pas miscibles à l'état solide.

I.2.a) Donner l'expression de $\Delta_r G(T)$ en fonction de $\Delta_r G^0(T)$, P_{O_2} pression partielle de dioxygène et P^0 pression de référence. En déduire pour chaque équilibre, l'expression de $\ln P_{\text{O}_2}$ en fonction de N, T, R et des enthalpies standard de réaction respectives, $\Delta_r G_3^0(T)$ et $\Delta_r G_4^0(T)$.

I.2.b) Les pressions d'équilibre de corrosion du fer et chrome purs sont notées respectivement $P_{\text{O}_2}^{\text{Fe}}$ et $P_{\text{O}_2}^{\text{Cr}}$. Préciser sans les calculer explicitement, laquelle des deux pressions d'équilibre est supérieure à l'autre compte tenu des données thermodynamiques du **I.1.**, puis tracer l'allure de la courbe représentant $\ln P_{\text{O}_2}^{\text{eq}}$ en fonction de N.

I.2.c) Déterminer, sur le diagramme précédemment tracé, les domaines d'existence des différentes phases solides : Fe(s), Cr(s), Fe₂O₃(s) et Cr₂O₃(s).

I.2.d) Déterminer l'abscisse du point d'intersection des deux courbes N₀ en fonction de R (constante des gaz parfaits), T et des enthalpies libres standard Δ_rG₃⁰(T) et Δ_rG₄⁰(T) .

I.3. Les différents types d'oxydation des alliages binaires

On peut distinguer deux modes, selon que la pression de dioxygène P_{O₂} est inférieure ou supérieure à la pression d'équilibre P_{O₂}^{Fe} du Fer. Dans la suite du problème, on se limitera à l'étude de deux cas d'oxydation dans le cas où P_{O₂} < P_{O₂}^{Fe}.

I.3.a) 1er cas : Oxydation externe d'un alliage concentré en Cr

Si la concentration en atome de Cr de l'alliage est élevée et si la solubilité de l'oxygène dans l'alliage est faible, la réaction a lieu à la surface. Une couche compacte d'épaisseur δ contenant uniquement l'oxyde Cr₂O₃ peut alors se former. Celle-ci surmonte une zone d'alliage d'épaisseur δ', appauvrie en Cr.

Tracer sur le diagramme obtenu au **I.2.b)**, l'allure de l'évolution de la teneur *N en élément* Cr dans l'alliage puis dans la couche d'oxyde pour une pression P_{O₂} croissante, inférieure à P_{O₂}^{Fe}.

Préciser l'allure du profil de concentration *en atome* de Cr, C_{Cr} = f(y), l'abscisse y étant prise à partir de la surface de la couche d'oxydation et C_{Cr}⁰ étant la concentration en atome de Cr dans l'alliage. On y distinguera les deux couches d'épaisseur δ et δ'. Justifier votre description en ne prenant en compte que des données thermodynamiques.

I.3.b) 2ème cas : Oxydation interne d'un alliage dilué en Cr pour P_{O₂} < P_{O₂}^{Fe}

Lorsque l'alliage est dilué, l'oxygène atomique diffuse dans l'alliage et se combine avec le chrome (soluté) qui diffuse vers la surface pour former l'oxyde Cr₂O₃. Ce dernier se présente sous forme d'îlots dispersés dans la matrice de fer, dans une couche superficielle d'épaisseur δ. Si la diffusion des atomes de Cr est assez rapide, la couche superficielle surmonte une zone d'alliage d'épaisseur δ', appauvrie en atomes de Cr.

Tracer qualitativement sur le diagramme obtenu au **I.2.b)**, l'évolution de la teneur *N en élément* Cr dans l'alliage puis dans la couche d'oxyde pour une pression P_{O₂} croissante, inférieure à P_{O₂}^{Fe}.

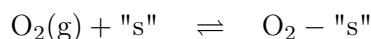
Préciser l'allure du profil de concentration *en atome* de Cr, C_{Cr} = f(y), l'abscisse y étant prise à partir de la surface de la couche d'oxydation et C_{Cr}⁰ étant la concentration en atome de Cr dans l'alliage. On y distinguera les deux couches d'épaisseur δ et δ'. Justifier votre description en ne prenant en compte que des données thermodynamiques.

II. Aspect cinétique de la corrosion sèche

II.1. Chimisorption du dioxygène sur une surface métallique

Lorsque l'on met un métal en présence de dioxygène, celui-ci s'adsorbe sur des sites, notés s, de la surface en deux étapes distinctes :

la première dite de physisorption ou adsorption non dissociative correspondant à l'équilibre :



la deuxième étape dite de chimisorption ou adsorption dissociative sur les sites "s" métalliques s'écrit :

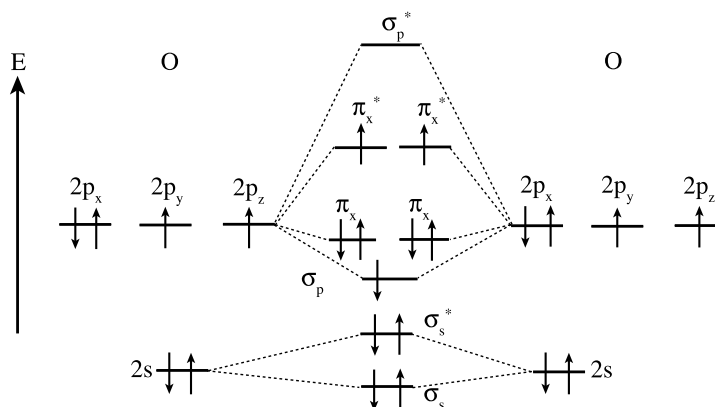


Sur le fer, les deux étapes sont exothermiques : $\Delta_r H_1 = -17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_2 = -500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II.1.a) Quelle est la différence essentielle en termes d'interaction oxygène-surface métallique entre physisorption et chimisorption ?

II.1.b) Quel modèle ionique peut-on donner de la liaison O-"s" ? Dans ce modèle, combien d'électrons sont gagnés ou perdus par la molécule de dioxygène ? Pourquoi ce transfert d'électrons provoque-t-il la dissociation de la molécule sur la surface ?

On pourra s'appuyer sur le diagramme des orbitales moléculaires du dioxygène ci-contre pour répondre à cette dernière question.



Dans la suite du problème, on s'intéresse à l'équilibre global : $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{"s"} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2[\text{O} - \text{"s"}]$.

On étudie la chimisorption du dioxygène à la surface d'aire \mathcal{A} d'un cristal métallique, mettant en jeu la coexistence de sites libres et occupés. Soient N_S le nombre total de sites par unité de surface, θ la fraction de sites occupés, P_{O_2} la pression du dioxygène au dessus de la surface, k_1 et k_{-1} les constantes de vitesse respectivement de chimisorption et de désorption.

II.1.c) En considérant l'équation précédente comme un acte élémentaire, écrire la loi de variation du nombre de sites occupés en fonction du temps.

II.1.d) En déduire la fraction de recouvrement θ à l'équilibre, noté θ^{eq} , en fonction de P_{O_2} et du rapport $\frac{k_1}{k_{-1}}$ des constantes de vitesse.

II.1.e) Quelles hypothèses est-il nécessaire de proposer pour utiliser ce modèle ?

II.2. Cinétique de diffusion à travers une couche d'oxyde adhérente et compacte (oxydation externe)

Lorsque la couche d'oxyde est adhérente et compacte (**cas I.3.a**), l'oxyde métallique isole maintenant le métal de l'atmosphère. Le dioxygène s'adsorbe sur la surface de l'oxyde, s'y dissocie puis diffuse très rapidement sous forme d'oxygène atomique à travers la couche d'oxyde d'épaisseur δ . Le chrome diffuse dans l'alliage vers l'interface avec la couche d'oxyde pour y réagir avec les atomes d'oxygène présents. Une couche d'alliage appauvrie en chrome d'épaisseur δ' s'intercale entre l'oxyde pur et l'alliage.

Dans un modèle très simplifié, on admet que la cinétique de l'oxydation est principalement due à la diffusion du chrome dans la zone d'épaisseur δ' en considérant que la concentration en chrome est quasiment nulle à son interface avec la couche oxyde et que le profil de concentration est linéaire dans cette zone entre l'interface oxyde et la surface de l'alliage.

On rappelle que les phénomènes de diffusion sont régis par la loi de Fick : $J = -D \times \frac{\partial C}{\partial y}$ dans laquelle J représente le flux de particules (nombre de moles par unités de temps et de surface) ; D le coefficient de diffusion ; C la concentration de l'espèce diffusante et y l'épaisseur de la couche dans laquelle il y a diffusion.

Soient C_{Cr}^0 la concentration initiale en atomes de Cr dans l'alliage, D_{Cr} le coefficient de diffusion du chrome, n_{Cr} la quantité de matière en atomes de Cr (en mol), dn_{Cr} la quantité de matière en atomes de Cr qui disparaît entre les instants t et $t + dt$, $dn_{Cr_2O_3}$ la quantité d'oxyde de chrome formée entre les instants t et $t + dt$, \mathcal{A} et l'aire de la surface.

II.2.a) Exprimer dn_{Cr}/dt et $dn_{Cr_2O_3}/dt$ en fonction du flux J_{Cr} .

II.2.b) Déterminer la relation entre le flux J_{Cr} et la dérivée $d\delta'/dt$ de l'épaisseur de la couche appauvrie en chrome dans le cadre du modèle simplifié.

II.2.c) Intégrer l'expression obtenue compte tenu de l'approximation faite sur le gradient de concentration. En déduire l'expression de $\delta' = f(t)$.

II.3. Cinétique de diffusion à travers une couche d'oxyde (oxydation interne)

Dans le (**cas I.3.b**), Le dioxygène diffuse lentement sous forme d'oxygène atomique à travers une couche constituée d'îlots d'oxyde Cr_2O_3 dans une matrice de fer d'épaisseur δ . Le chrome diffuse quant à lui dans l'alliage vers l'interface avec la couche d'oxyde pour y réagir avec les atomes d'oxygène présents. Une couche d'alliage appauvrie en Cr d'épaisseur δ' s'intercale entre la phase d'épaisseur δ et l'alliage pur.

Dans un modèle très simplifié, on admet que la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la couche d'épaisseur δ est beaucoup plus grande que celle du chrome dans la couche d'épaisseur δ' . On considère que les concentrations en atome de chrome et d'oxygène sont quasiment nulles à l'interface des couches d'épaisseur δ et δ' et que le profil de concentration des atomes d'oxygène est linéaire dans la couche d'épaisseur δ .

Soient C_O^S la concentration en atomes d'oxygène à la surface de l'alliage, C_{Cr}^0 la concentration en Cr dans l'alliage, D_O le coefficient de diffusion de l'oxygène, n_O la quantité de matière en atome O (en mol), dn_O la quantité de matière en atome O qui disparaît entre les instants t et $t + dt$, $dn_{Cr_2O_3}$ la quantité d'oxyde de chrome formée entre les instants t et $t + dt$ et \mathcal{A} l'aire de la surface.

II.3.a) Exprimer la condition traduisant que le nombre de mole d'atomes de Cr consommés par unité de surface et par unité de temps est égal au nombre de mole d'atomes d'oxygène arrivant à l'abscisse δ pondéré par les coefficients stoechiométriques.

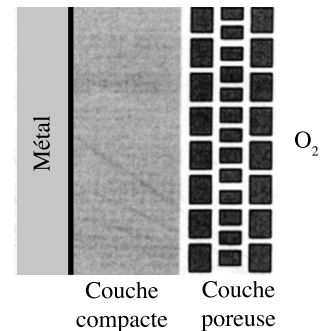
II.3.b) Intégrer l'expression obtenue compte tenu de l'approximation faite sur le gradient de concentration. En déduire l'expression de $\delta = f(t)$ qui exprime la profondeur de pénétration de l'oxygène en fonction de D_O , C_O^S , C_{Cr}^0 et de t .

II.4. Formation de couches poreuses

L'expérience montre que l'oxydation d'un métal conduit à la formation d'une couche oxydée protectrice, dont les propriétés peuvent disparaître par formation de fissures. Nous allons étudier ce phénomène dans cette question.

Le modèle de Haycock-Loriers repose sur les hypothèses suivantes :

- La vitesse de formation du réseau de la couche compacte est contrôlée par un processus diffusionnel de constante de vitesse k_p .
- La vitesse de destruction de ce réseau est contrôlée par un processus interfacial d'ordre zéro de constante k_1 . Dans ces conditions, on désigne par Δm_1 et Δm_2 les masses respectives d'oxygène présentes à l'instant t dans les deux couches compacte et poreuse.



II.4.a) On suppose que Δm_1 suit une loi parabolique $(\Delta m_1)^2 = k_p t$. Ce résultat était-il prévisible compte tenu des questions précédentes ?

II.4.b) Écrire le système des équations différentielles permettant de prévoir les évolutions temporelles de Δm_1 et Δm_2 en fonction du temps.

II.4.c) Déterminer les expressions de $\Delta m_1 = f(t)$ et $\Delta m_2 = g(t)$.

II.4.d) Représenter sur le même graphe les variations de ces deux grandeurs.

II.4.e) En déduire l'expression littérale donnant la masse totale d'oxygène fixée Δm en fonction du temps.

II.4.f) Déterminer l'équation de la courbe asymptote de la courbe représentative de Δm . À quel rapport de constantes de vitesse permet-elle d'accéder ?

* *
*