PC\* 2021/2022

Bellevue

DS de chimie n° 6 - 25 mars 2022 / Sujet 1

***N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d’énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu’il a été amené à prendre.***

***L’utilisation de la calculatrice est autorisée***

***Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.***

***Le sujet comporte 3 parties totalement indépendantes***

***Première partie : synthèse de l’aromadandrène***

L’aromadandrène est un sesquiterpène d’origine naturelle qui contribue à la forte odeur et à l’arôme particulier du piment jamaïcain. Celui-ci peut être préparé, selon le schéma synthétique ci-dessous, en 11 étapes à partir du (+)-perillaldéhyde, monoterpène aisément obtenu par extraction d’une plante d’origine asiatique.



Figure 3 – Synthèse de l’aromadandrène.

Dans une première étape, le perillaldéhyde est mis en présence d’acide bromhydrique pour conduire au composé **1**, lequel est ensuite soumis à l’action d’une base, le *tert*-butanolate de potassium, pour conduire au cyclopropane **3**. Après réaction avec le chlorure de (méthyl)triphénylphosphonium en conditions basiques, le diène **4** obtenu est alors engagé dans une réaction de Diels-Alder avec le propènal pour obtenir le composé tricyclique **5** en mélange avec son isomère **5’** (minoritaire).

**Q1** Proposer un mécanisme pour la formation de **1**.

**Q2.**Quel rôle joue le *tert*-butanolate de potassium, noté *t*BuOK? En déduire la structure de **2** et justifier sa stabilité.

**Q3.** Proposer un mécanisme pour la formation de **3** à partir de **2**.

**Q4.** Comment s’appelle la transformation **3**$\rightarrow 4 $?

**Q5.** Lors de la réaction **4** → **5**+**5’**, quels autres diastéréoisomères auraient pu être obtenus ?

**Q6 .** En ce qui concerne le mélange **5***/***5’**, distinguer le produit *endo* du produit *exo*. Justifier votre réponse.

**Q7.** Justifier l’obtention majoritaire du composé **5** parmi tous les diastéréoisomères que l’on peut *a priori* obtenir via cette réaction de cycloaddition.

L’aldéhyde **5** est alors soumis à l’action d’hydrure double d’aluminium et de lithium (LiAlH4) pour donner **6**, qui est ensuite converti en **7** avec du chlorure de méthanesulfonyle en présence de triéthylamine. L’utilisation de LiAlH4 permet alors d’obtenir l’alcène **8** qui, dans des conditions de dihydroxylation basées sur l’utilisation d’une quantité catalytique de tétraoxyde d’osmium et d’une quantité stoechiométrique d’oxyde de *N*-méthylmorpholine (NMO), mène au diol **9**.

Finalement, après action de chlorure de 4-toluènesulfonyle (TsCl) en présence de pyridine comme base, le tosylate **10** est obtenu régiosélectivement, lequel est un précurseur de l’aromadandrène en seulement deux étapes.

**Q8.** Proposer une structure pour le composé **6**.

**Q9.** Proposer une structure pour le composé **7** en précisant le mécanisme réactionnel associé.

**Q10.** Expliquer pourquoi il est nécessaire de passer par la formation du composé **7** pour obtenir **8** à partir de **6**.

**Q11.** Représenter un cycle catalytique simple pour la dihydroxylation catalytique permettant d’obtenir **9**.

**Q12.** Proposer une explication quant à la diastérosélectivité observée lors de l’étape **8** → **9**.

**Q13.** Proposer une explication concernant la régiosélectivité observée lors de l’étape conduisant au tosylate **10**.

**Deuxième partie :**

Pour illustrer le principe de la détection et du dosage d’un virus par une électrode d’or fonctionnalisée, on étudie le dosage électrochimique de l’acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500®. On utilise pour cela une électrode d’or fonctionnalisée à l’aide de chlorhydrate de cystéamine.

**Q14.** Justifier que l’acide ascorbique, noté AscH2(aq), et l’acide déshydroascorbique, noté Asc(aq), (figure 2) appartiennent à un couple oxydant-réducteur.

**Q15.** L’acide ascorbique est utilisé comme additif alimentaire (E300). Justifier son rôle antioxydant.



**Figure 2**

**Tracé de la courbe courant-potentiel complète**

On commence par tracer la courbe courant-potentiel complète d’une électrode d’or fonctionnalisée par le chlorhydrate de cystéamine plongeant dans un électrolyte contenant de l’acide ascorbique. On réalise pour cela un montage à trois électrodes dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous.

— *Électrode de travail* : Fil d’or nanoporeux traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de cystéamine à 0,010 mol.L−1 pendant une heure.

— *Contre-électrode* : Acier inoxydable.

— *Électrode de référence* : AgCl/Ag saturée en chlorure de potassium, potentiel *E*ref = 0,20 V.

— *Électrolyte* : 50,0 mL d’acide chlorhydrique à 0,050 mol.L−1 dans lesquels ont été dissous 5,0 × 10−3 mol d’hydrogénophosphate de sodium (Na2HPO4) et 5,0 × 10−3 mol de chlorure de sodium.

La solution est désaérée avant et pendant les mesures par bullage de diazote pour enlever le dioxygène dissous.

Une pointe de spatule d’acide ascorbique (AscH2) est dissoute dans l’électrolyte avant le début des mesures. La courbe obtenue est présentée sur la figure 3.



**Figure 3** Courbe courant-potentiel complète d’une solution d’acide ascorbique

avec électrode de travail en or fonctionnalisée

**Q16.** Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour tracer la courbe courant-potentiel complète représentée sur la figure 3.

**Q17.** Déterminer la composition de l’électrolyte à l’équilibre ainsi que son pH avant la dissolution de l’acide ascorbique et en déduire sous quelle forme se trouve l’acide ascorbique une fois dissous dans ce dernier.

**Q18.** Expliquer l’allure de la courbe de la figure 3 en détaillant les phénomènes électrochimiques se produisant aux endroits de cette courbe repérés par les lettres (a), (b), (c) et (d).

**Q19.** Estimer la surtension seuil cathodique du couple H(aq)+/H2(g) et la surtension seuil anodique du couple O2(g)/H2O sur l’électrode en or fonctionnalisée utilisée dans cette expérience.

***Détermination de la masse d’acide ascorbique contenue dans un comprimé***

On étudie le dosage électrochimique de l’acide ascorbique contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500® à l’aide d’une électrode d’or fonctionnalisée par du chlorhydrate de cystéamine. Le fabricant indique sur l’emballage qu’un comprimé contient 500 mg d’acide ascorbique.

**Étape 1**

On trace plusieurs courbes courant-potentiel en se plaçant dans les mêmes conditions que celles présentées pour le tracé de la figure 3.

On ajoute dans l’électrolyte 1,0 mL d’une solution aqueuse d’acide ascorbique à la concentration molaire de 20 mmol.L−1. On enregistre la courbe courant-potentiel en réalisant, en 60 secondes, un balayage en potentiel de −0,10 V à +0,60 V par rapport à l’électrode de référence. La variation des quantités de matière dans le milieu réactionnel due au tracé de la courbe courant-potentiel est parfaitement négligeable.

On ajoute ensuite à nouveau 1,0 mL d’une solution aqueuse d’acide ascorbique à la concentration molaire de 20 mmol.L−1 et on enregistre la courbe courant-potentiel que l’on superpose à la précédente.

On réitère ces opérations jusqu’à ce que le volume total de solution d’acide ascorbique ajouté soit de 6,0 mL.

On obtient le faisceau de courbes de la figure 4.

**Étape 2**

On introduit 40 mg d’un comprimé de Vitascorbol 500®, dont la masse totale vaut 1,825 g, dans 50 mL de l’électrolyte. On enregistre ensuite la courbe courant-potentiel dans les mêmes conditions. On obtient la courbe donnée sur la figure 5.

 ****

 **Figure 4 Figure 5**

|  |
| --- |
| **Q20.** Les données figurant sur l’emballage sont-elles en accord avec ce dosage ? |

***Données :***

AscH2 est l’acide ascorbique, Asc l’acide déshydroascorbique.

**Constantes d’acidité à 25 °C**

Acide ascorbique AscH2 : p𝐾a1 = 4,1 ; p𝐾a2 = 11,8.

Acide phosphorique H3PO4 : pKa1 = 2,1 ; p𝐾a2 = 7,2 ; p𝐾a3 = 12,3.

**Masse molaire** Acide ascorbique : 𝑀 = 176 g⋅mol-1.

**Troisième partie : *l'iodure d'argent***

*L'iodure d'argent fut autrefois utilisé en photographie et de nos jours il sert à l'occasion de déclencheur de pluie par projection dans les nuages. Mais ce sont surtout les excellentes propriétés de conduction ionique d'une de ses phases, malheureusement instable à température et pression ambiantes, qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique depuis des décennies.*

*Après quelques généralités sur la précipitation de l'iodure d'argent, le problème s'attarde sur cette phase superionique et les stratégies pour la stabiliser à température ambiante.*

**Q21**.En expliquant la démarche, donner la configuration électronique de l'ion Ag+ sachant qu'il n'a pas de couches électroniques remplies partiellement.

*Les diagrammes potentiel-pH (simplifiés) de l'argent et de l'iode sont fournis ci-après. La concentration totale en espèces solubles vaut 10-2 mol/L.*

**

*Figure 4: diagrammes potentiel-pH de l'argent (à gauche) et de l'iode (à droite)*

**Q22.**Dans le diagramme potentiel-pH de l'argent, déterminer par le calcul les coordonnées du point A à l'intersection des domaines de Ag+, Ag2O3(s) et AgO(s).

**Q23.**Dans le diagramme potentiel-pH de l'iode, affecter aux différents domaines numérotés les espèces: I2, I-, I3-, IO3-, HIO3. Justifier.

**Q24.**Proposer une formule de Lewis pour l'ion IO3- et pour l'ion I3-.

*On ajoute une solution de nitrate d'argent en excès dans une solution de diiode I2(aq).*

**Q25.**Qu'observe-t-on lors de l'ajout de nitrate d'argent ? Indiquer les réactions impliquées et évaluer la constante de la réaction bilan à pH=3.

*Nous allons à présent considérer la précipitation de AgI à des fins de dosage d'une solution d'iodure I - dont la concentration est proche de 10-2 mol/L. On négligera tout effet de dilution lors de l'ajout de la solution d'argent (supposée beaucoup plus concentrée que la solution d'iodure) et on notera* ***a*** *la concentration en iodure et* ***x*** *la concentration virtuelle en Ag+ ajouté, autrement dit la concentration qui serait observée s'il n'y avait pas de précipitation, correspondant donc à la quantité d'argent ajoutée divisée par le volume dosé.*

**Q26.**Justifier qu'il n'y a pas de réactions d'oxydo-réduction en compétition avec la précipitation. Montrer qu'on peut estimer que la précipitation de AgI commence dès la première goutte de la solution de nitrate d'argent versée (volume d'une goutte: environ 0,05 mL). Quelle est la valeur de **x** (notée x1) en fin de précipitation ?

**Q27.**Exprimer la concentration réelle **c** en ions Ag+ en fonction de **x** dans les domaines **x**<x1 et **x**>x1.

**Q28.**Proposer un montage permettant de mesurer la concentration en ions Ag+ en solution à l'aide d'une électrode qu'on précisera.

**Q29.**Représenter schématiquement l'évolution du signal mesuré par l'électrode précédente en fonction de **x**, on expliquera comment le signal obtenu permet de doser les ions I-.

**Q30.**Dans le cas **a**=10-2 mol/L, calculer le potentiel de l'électrode pour **x**=x1, **x**=0,99x1 et **x**=1,01x1. Conclure quant à la sensibilité du dosage.

**Q31.**Est-il possible par cette méthode de doser séparément les ions iodure et bromure ? Justifier.

*L'iodure d'argent AgI se présente à température ambiante sous deux formes: une phase cubique de type zinc-blende (phase ) et une phase hexagonale de type würtzite (phase ) dont nous ferons abstraction pour simplifier le problèmeAu-dessus de 147°C, les ions I - forment une structure cubique centrée tandis que les ions Ag+ sont relativement délocalisés. Cette dernière phase nommée  est particulièrement intéressante car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de 1 Ohm-1cm-1) liée à la mobilité des ions Ag+ dans le réseau.*



*Figure 5: structure de -AgI: les ions Ag+ (en blanc) forment un réseau cubique à faces centrées, les ions I - (en noir) occupent un site tétraédrique sur deux.*

**Q32**.Calculer la distance Ag-I dans la phase . Conclure quant au caractère ionique ou covalent de la liaison Ag-I dans cette structure.

**Q33.**Vérifier la validité du modèle ionique pour la phase .



*Figure 6: structure de -AgI où seuls les ions I - sont représentés, les ions Ag+ étant délocalisés.*

**Q34.**Reproduire et compléter la structure de la phase  (figure 6) de sorte à faire apparaître un site tétraédrique interstitiel. Evaluer la distance moyenne Ag-I dans la phase  en supposant que les ions Ag+ occupent le plus souvent des sites tétraédriques interstitiels. Ce résultat permet-il de comprendre la forte mobilité des ions Ag+ dans le réseau ? Justifier.

*De nombreuses recherches ont cherché à stabiliser la phase  de AgI à la température ambiante. Nous allons voir différentes stratégies.*

*Une première possibilité consiste à augmenter la pression.*

**Q35.**Calculer les volumes molaires Vm, et Vm, des phases  et .

**Q36.**En écrivant l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre et en considérant un déplacement élémentaire sur la courbe d'équilibre entre les deux phases considérées, montrer que la condition d'équilibre (à une pression P et une température T) entre les deux phases peut s'écrire, avec Sm entropie molaire des phases correspondantes:

Vm,dP - Sm,dT= Vm,dP - Sm,dT

**Q37.**A l'équilibre, quelle est la relation entre la différence des entropies molaires de chaque phase et l'enthalpie de la transformation de la phase  en phase  ?

*A pression atmosphérique et à =147°C, la transformation de phase  en phase  absorbe une quantité de chaleur Q de 6,7 kJ/mol.*

**Q38.**A l'aide des relations des questions précédentes, évaluer la pression à partir de laquelle la phase  est stable à température ambiante. On expliquera la démarche et les approximations éventuelles.

*Une deuxième possibilité est de synthétiser à chaud des petits cristaux de phase  dans des matrices de type verre puis de refroidir.*

**Q39.**Expliquer succinctement pourquoi la recristallisation de la phase  en phase plus stable est inhibée par cette méthode.

*Une troisième possibilité est de limiter les dimensions des cristaux à l'échelle nanométrique. On admet que le coût énergétique pour créer une surface A (en m2) peut s'écrire Esurf=A, avec  tension de surface (en J.m-2) qu'on supposera constante pour une phase donnée. On assimilera les cristaux à des sphères ayant une tension de surface uniforme.*

**Q40.**Donner l'expression du coût énergétique Esurf lors de la formation d'une particule sphérique de rayon r.

**Q41.**En admettant que ce terme d'énergie surfacique constitue un terme supplémentaire dans l'expression des enthalpies libres de formation, montrer que l'enthalpie libre standard de formation d'iodure d'argent d'une phase  donnée sous la forme d'une population de cristaux sphériques de rayon r peut s'écrire (à une température T):

$$∆\_{f,φ}^{0}G\_{r}(T)=∆\_{f,φ}^{0}G\_{\infty }(T)+\frac{3σ\_{φ}V\_{m,φ}}{r\_{φ}}$$

avec Vm volume molaire de la phase considérée, le symbole $\infty $ faisant référence au cristal supposé infini et donc aux grandeurs thermodynamiques des tables habituelles.

*On considère le changement de phase d'une population de nanocristaux identiques, chaque nanocristal conservant sa quantité de matière.*

**Q42.**Exprimer à une température T la différence d'enthalpie libre entre un système constitué de nanocristaux de phase  et un système de nanocristaux de phase  en fonction des grandeurs thermodynamiques $∆\_{f,φ}^{0}G\_{\infty }(T)$ pour le cristal infini et des tensions de surface, volumes molaires et rayons respectifs (qu'on notera avec l'indice de la phase correspondante). En écrivant que les volumes molaires des phases  et sont reliés par l'expression:

 $V\_{m,γ}=V\_{m,α}(1+ε)$, donner alors la condition reliant  et les tensions de surface pour que le changement de phase soit déplacé vers les basses températures avec des nanocristaux.

*Enfin, une possibilité de compromis est offerte par certaines solutions solides qui permettent, au prix d'une baisse de conductivité ionique par rapport à -AgI pur, de conserver la structure de type  à température ambiante.*

*Par exemple Ag3SI ayant une très bonne conductivité ionique et une très faible conductivité électronique peut être utilisé comme électrolyte solide. Nous considérons ici la pile Ag/Ag3SI/I2. L'équation bilan s'écrit:*

*Ag(s) +1/2 I2(g) = AgI(s)*

*Le schéma ci-après montre le premier prototype de cette pile d'après T. Takahashi et O. Yamamoto, Electrochimica Acta, 1966, Vol.11, pp 779-789. On rappelle que l'iode solide se sublime, il est dans le dispositif en équilibre avec sa vapeur.*



*Figure 7: prototype de la pile Ag/Ag3SI/I2.*

**Q43.**Proposer un schéma de cette pile en fonctionnement, on indiquera les demi-équations aux électrodes et les mouvements de charges.

**Q44.**Calculer la tension à vide de la pile à 25°C.

**Q45.**Comment peut-on expérimentalement vérifier de façon simple que la conductivité électronique de Ag3SI est très faible par rapport à sa conductivité ionique ?

*Les auteurs tracent la figure suivante:*

**

*Figure 8*

**Q46.**Quel est le phénomène mesuré ? Proposer une interprétation pour la différence de comportement entre la cathode et l'anode.

*Lors de la décharge de la pile, les auteurs s'attendent à une chute rapide de la tension due à l'apparition et à l'augmentation linéaire avec le temps (à densité de courant fixée) d'une résistance à la cathode.*

**Q47.**Proposez une explication à cette prévision des auteurs.

***Fin de l’énoncé***

Constante d’Avogadro : *N*A= 6,0.1023 mol-1 Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K-1.mol-1

Constante de Nernst à 298 K :  Constante de Faraday : 96500 C.mol-1

Numéros atomiques : Z(Ag)= 47, Z(I)=53 Masses molaires en g.mol-1 : Ag: 108; I:127

Masses volumiques: -AgI: 5710 kg.m-3

paramètre de maille de -AgI: a=504pm

rayons ionique et covalent: r(Ag+)=100 pm; r(Ag)=145pm r(I-)= 216 pm; r(I)=139pm

Produit ionique de l’eau à 298 K: Ke = 10-14

Produits de solubilité: pKs(AgI)= 16,1; pKs(AgBr)=12,3; pKs(AgIO3)= 7,5

Données thermodynamiques dans l'état standard à 298K:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| composé | fH°/kJ.mol-1 | fG°/kJ.mol-1 | S°/J.mol-1.K-1 |
| -AgI(s) | -61,8 | -66,2 | 115 |
| I2(s) | 0 | 0 | 116 |
| I2(g) | 62 | 19 | 261 |
| Ag(s) | 0 | 0 | 42 |

Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à 25°C et pH = 0, en Volt:

E°(Ag+/Ag)= 0,80 V; E°(Ag2O3/AgO)= 1,57 V; E°(AgO/Ag2O)=1,40 V;

E°(Ag2O/Ag)= 1,17 V; E°(AgO/Ag+)=1,77 V; E°(I2(aq)/I-)=0,62 V