Concours commun Mines-Ponts, France

# Session 2018, filière PC

## Chimie

Durée : 4 heures

### Ce que traite le sujet

- Leucascandrolide A : généralités structurales et analyse conformationnelle
- Leucascandrolide A : synthèse de l'intermédiaire spirannique
- Leucascandrolide A : synthèse de la pyrone de départ
- L'iodure d'argent : précipitation et dosage
- L'iodure d'argent : phase superionique et stabilisation

**Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.**

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/pc/2018/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

**A2018 – CHIMIE PC**

**ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,**
**ISAE-SUPAERO, ENSTA PARISTECH,**
**TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,**
**MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,**
**IMT Atlantique, ENSAE PARISTECH.**

**Concours Centrale-Supélec (Cycle International),**
**Concours Mines-Télécom, Concours Commun TPE/EIVP.**

**CONCOURS 2018**

**ÉPREUVE DE CHIMIE**

**Durée de l'épreuve : 4 heures**

**L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.**

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :*

*CHIMIE - PC*

*L'énoncé de cette épreuve comporte 19 pages de texte.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

**DEBUT DE L'ENONCE**

*Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.*
*Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes.*

# Synthèse du fragment C1–C13 du Leucascandrolide A

*Le Leucascandrolide A, noté par la suite **1**, est un composé naturel isolé de l'éponge calcaire Leucascandra caveolata collectée en 1989 dans la mer de Corail en bordure de côte Est de la Nouvelle Calédonie. Ce macrolide est un puissant inhibiteur de la prolifération de cellules cancéreuses humaines de plusieurs souches (**1** est cytotoxique à partir de 50 ng.mL$^{-1}$). C'est aussi un antifongique très efficace contre la levure Candida albicans, un pathogène qui infecte notamment les patients immunodéprimés. Pour ces raisons, et comme **1** n'est actuellement plus biodisponible, de nombreuses équipes scientifiques se sont intéressées à sa synthèse totale ou partielle dans les quinze dernières années. L'élucidation de sa structure, en particulier celle de la stéréochimie de ses centres stéréogènes, a résulté de l'emploi de nombreuses techniques spectroscopiques de pointe. La structure de **1** et son nom IUPAC sans indication de stéréochimie sont rapportés sur la figure 1.*

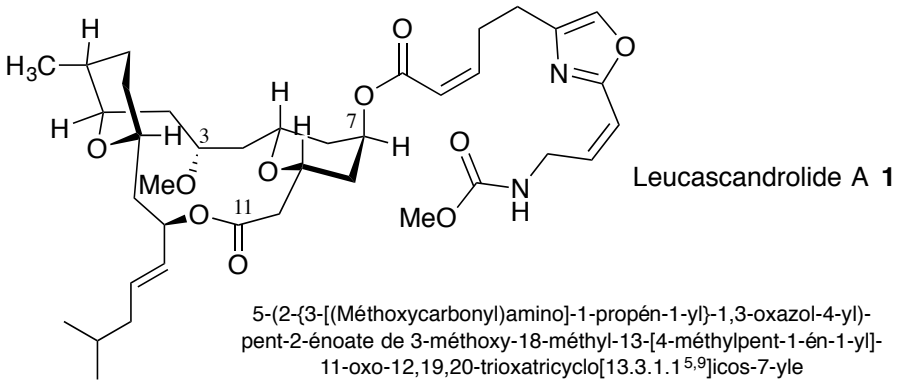



Figure 1 : représentation dans l'espace de la molécule de leucascandrolide A

*L'équipe du Pr. Crimmins a publié au cours de l'année 2000 une synthèse partielle du Leucascandrolide A qui décrit la préparation du fragment C1-C13. Les auteurs proposent également une analyse rétrosynthétique complète, représentée sur le schéma 1, dans laquelle le fragment C1-C13 correspond au composé **3**. Les numéros des atomes qui figurent sur chaque fragment sont ceux classiquement utilisés, et sont différents de ceux précédemment employés pour la nomenclature. Cette analyse met en évidence le rôle clé joué par l'intermédiaire **4** dont la réactivité est liée à l'existence de conformations privilégiées. Une première partie du problème aborde l'analyse conformationnelle de deux composés modèles de la molécule **4**, puis dans la seconde sa synthèse est étudiée en détail.*

***Généralités structurales***

**1-** Dénombrer les centres et les axes stéréogènes de la molécule **1**.

**2-** Déterminer le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone n°7 en apportant une justification.

**3-** Identifier pour les étapes rétrosynthétiques **A**, **B** et **D** du schéma 1 les points de déconnexion permettant de passer de **1** à **2**, de **2** à **3** et de **4** à **5** + **6.**

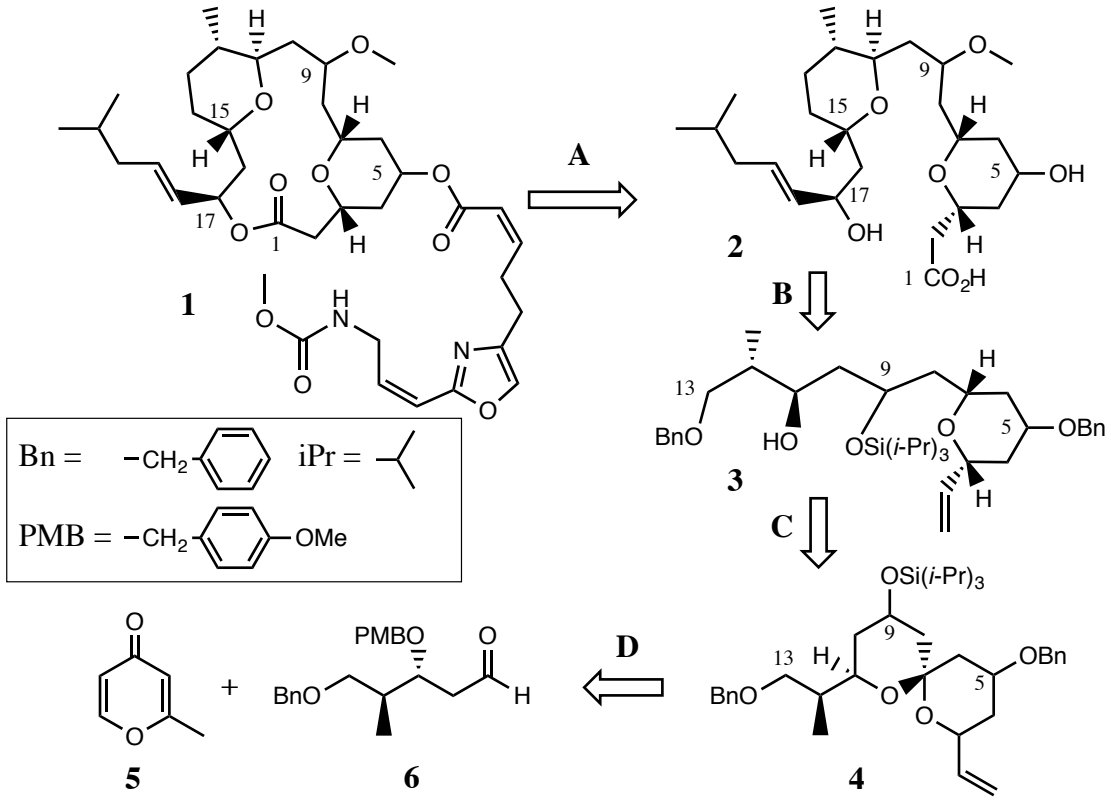



Schéma 1 : plan rétrosynthétique proposé par l'équipe du Pr. Crimmins pour la molécule **1**

***Analyse conformationnelle de 1,7-dioxaspiro[5.5]undécanes***

*Les conformations préférentiellement adoptées par la molécule **4** peuvent être estimées sur la base de l'analyse conformationnelle de composés de la famille du 1,7-dioxa-spiro[5.5]undécane. Le plus simple est le spirodérivé **I** représenté sur le schéma 2 (spiro signifie qu'un seul atome appartient aux deux cycles).*

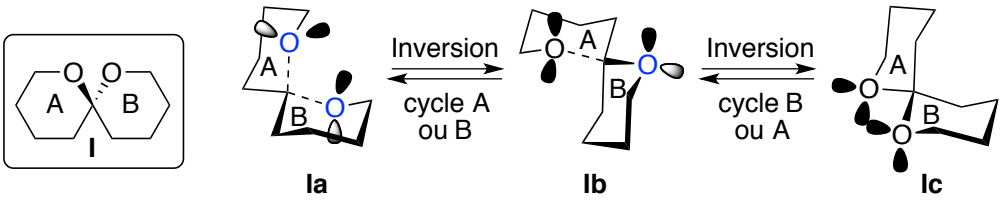



Schéma 2 : conformations possibles pour le 1,7-dioxa-spiro[5.5]undécane **I**

*Il a été montré que la stabilité relative des conformations adoptées par la molécule **I**, notées **Ia**, **Ib**, et **Ic**, est dictée par l'influence antagoniste de deux groupes d'effets : (i) des effets stériques liés à l'encombrement des atomes et des liaisons, (ii) des effets stéréoélectroniques, appelés aussi effets anomères, dus aux interactions entre un doublet libre de l'atome d'oxygène du cycle et une liaison C–O positionnée en axial du cycle. Le doublet libre concerné et la liaison C-O sont alors antipériplanaires. Ces dernières interactions sont mises en évidence sur le schéma 2 pour les conformations **Ia** et **Ib** de la molécule **I**, dans lesquelles les liaisons et les doublets concernés sont respectivement représentés en pointillés et en grisé. On admet dans la suite que les cycles tétrahydropyranes A et B sont majoritairement en conformation chaise.*
*Le décompte de la contribution respective de chacun des effets à l'énergie totale pour les 3 conformations de **I** permet d'obtenir leur classement par énergie croissante. Ainsi, dans la conformation **Ia**, les deux atomes d'oxygène sont en position axiale par rapport à l'autre cycle, ce qui correspond pour chaque oxygène à deux interactions propyléther gauche (IPG), évaluées à 1,7 kJ•mol$^{-1}$ chacune. Dans la conformation **Ic**, deux groupes méthylène -$CH_2$- sont orientés en position axiale, l'un par rapport au cycle A et l'autre par rapport au cycle B, ce qui correspond pour chacun à deux interactions butane gauche (IBG), évaluées chacune à 3,8 kJ•mol$^{-1}$. Pour le conformère **Ia** qui possède 2 effets anomères – contrairement au conformère **Ic** qui n'en a pas – la contribution anomère par rapport à l'énergie totale est estimée à -5,9 kJ•mol$^{-1}$ par interaction. L'utilisation de ces valeurs permet de calculer la contribution globale de tous les effets par rapport à l'énergie totale pour ces deux conformations de la molécule **I**.*

| **Conformations** | Effet anomère (kJ•mol$^{-1}$) | Effet stérique (kJ•mol$^{-1}$) | Total (kJ•mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **Ia** | –11,8 | 6,8 | –5 |
| **Ic** | - | 15,2 | 15,2 |

Tableau 1 : contributions des effets stériques et électroniques pour les conformations **Ia** et **Ic**

**4-** Indiquer la nature stabilisante ou déstabilisante des effets stériques et stéréo-électroniques décrits ci-dessus. Représenter clairement sur un schéma les deux types d'interactions rencontrées pour la conformation **Ib**.

**5-** Evaluer pour la conformation **Ib** la somme de tous les effets, et déduire le classement par énergie croissante des trois conformations **Ia, Ib, Ic**, puis la conformation majoritairement adoptée par **I**.

*Les calculs peuvent se compliquer si le dérivé spiro comporte un ou plusieurs substituants sur ses cycles, cas justement du composé **4**. À titre de second modèle du spiranne **4**, le (2R,8S)-2,8-diméthyl-1,7-dioxaspiro[5.5]undécane, noté **II**, est représenté sur le schéma 3 ainsi que ses 4 conformations possibles. Aux effets précédemment décrits pour **I** s'ajoutent de nouveaux effets stériques : les contributions des interactions 1,3-diaxiales dont les valeurs sont indiquées sur le schéma 3, exprimées en kJ•mol$^{-1}$. Les interactions butane gauche (IBG) résultant de la position axiale des substituants y sont aussi indiquées.*

**6-** En faisant une analyse comparable à celle réalisée pour le composé **I**, déduire la (les) conformation(s) majoritaire(s) pour la molécule **II**.

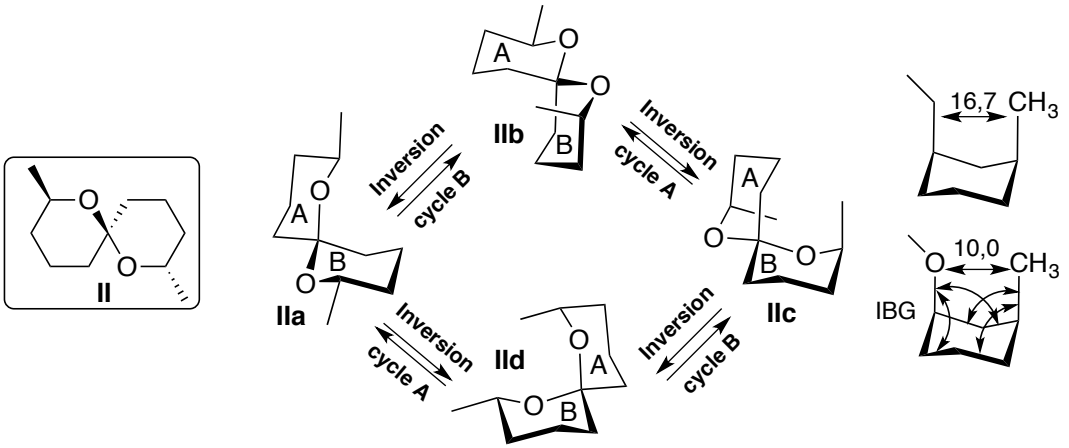


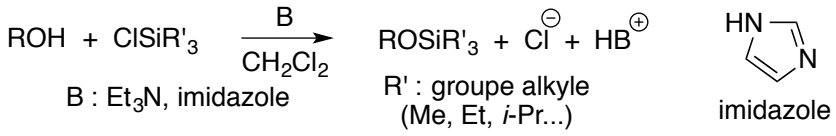

Schéma 3 : conformations adoptées par le *2,8-diméthyl-1,7-dioxaspiro[5.5]undécane* **II**

***Synthèse de l'intermédiaire spirannique 4***

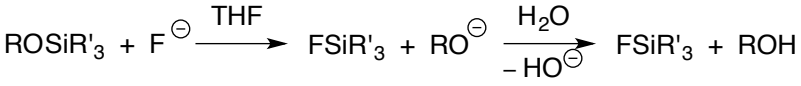
*Une des séquences clés de la synthèse du leucascandrolide A est la préparation du composé **4** à partir de la méthylpyrone **5** et du pentanal fonctionnalisé **6** comme proposé sur le schéma rétrosynthétique (la stéréochimie de certains atomes de carbone a été omise dans la représentation des composés **1** à **4**). Les transformations engagées pour effectuer cette séquence contiennent des étapes de protection/déprotection de la fonction alcool avec des groupements spécifiquement choisis par les auteurs, notamment silylés. Une brève description des conditions utilisées pour préparer, puis retirer ces groupements protecteurs est détaillée dans le document 1.*

***Document 1 :*** *les groupements silylés comme groupes protecteurs des alcools*

*Outre la protection par formation d'éthers d'alkyle, d'acétals, ou encore d'esters, les chimistes disposent de toute une palette de groupes protecteurs silylés afin d'effectuer la protection mais aussi la déprotection de fonctions alcool de manière ciblée. L'équation générale de formation des éthers silylés trialkylés est la suivante :*




*L'élément moteur de cette réaction est la grande énergie de la liaison Si–O formée. La déprotection de l'éther ROSiR'$_3$ est généralement effectuée par action des ions fluorures sur le silicium avec un réactif comme le fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) dans le THF, ou bien par action de l'acide fluorhydrique dans un solvant approprié :*




*Elle peut aussi être réalisée en conditions aqueuses acides. L'augmentation de l'encombrement du groupement R' permet de protéger sélectivement la fonction alcool la moins encombrée, et renforce également la stabilité de l'éther silylé obtenu. La protection résiste aux bases, aux oxydants et aux réducteurs, ainsi qu'aux organomagnésiens.*

**7-** Indiquer le type de la réaction de protection qui a servi à introduire les groupes benzyle Bn et *p*-méthoxybenzyle PMB présents dans le pentanal **6**. Détailler le mécanisme de formation du composé protégé noté $R^1OPMB$ à partir de l'alcool correspondant $R^1OH$ en précisant les réactifs utilisés. Sachant que par addition d'un nucléophile l'atome de silicium peut accommoder 5 liaisons, proposer un mécanisme traduisant la formation de ROSiR'$_3$ à partir de l'alcool ROH comme indiqué dans le document 1.

*La 2-méthyl-4H-pyran-4-one **5** peut être métallée par action d'une base forte non nucléophile comme le bis(triméthylsilyl)amidure de lithium LiN(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$ dans le THF à –78 °C.*

**8-** Identifier les protons de **5** possédant un caractère acide en justifiant cette propriété, puis donner le mécanisme conduisant à la formation de l'énolate de lithium qui résulte de l'action de l'amidure sur la pyrone **5**.

**9-** Donner la structure du (des) autre(s) composé(s) qui pourrai(en)t se former si une base comme le butyllithium BuLi était utilisée à la place de LiN(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$ .

*La pyrone métallée réagit avec l'aldéhyde **6** pour fournir après hydrolyse, un mélange équimoléculaire de deux alcools stéréoisomères, noté 7.*

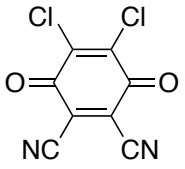
**10-** Expliciter le mécanisme de cette réaction, puis donner la structure topologique des composants du mélange **7**, en précisant si les alcools obtenus sont énantiomères ou diastéréoisomères.

*Le mélange 7 est séparé, l'alcool conservé pour la suite étant celui dont le descripteur stéréochimique du centre stéréogène juste créé est R. Cet alcool est mis en réaction avec du*

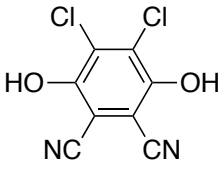
*chlorure de tert-butyldiméthylsilyle (t-BuMe$_2$SiCl, noté TBSCl) en présence d'imidazole dans un solvant aprotique polaire à température ambiante pendant 18 h. Après un traitement approprié, le composé **8** est obtenu avec un rendement de 90 %.*

**11-** En s'aidant du document 1, proposer une structure pour le produit **8** et pour le sel formé simultanément au cours de la réaction décrite ci-dessus. Justifier sa durée de 18 h.

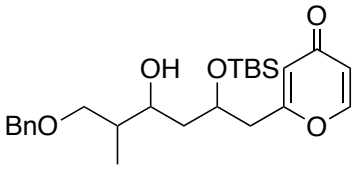
*La mise en réaction du composé **8** avec la 2,3-**d**ichloro-5,6-**d**icyano-1,4-benzo**q**uinone, notée DDQ, en milieu diphasique $H_2O$-$CH_2Cl_2$ tamponné à pH 7, permet de retirer le groupement protecteur PMB dans des conditions douces, conduisant ainsi à la molécule **9** (ci-dessous, sans stéréochimie).*



DDQ



2,3-dichloro-5,6-dicyanohydroquinone

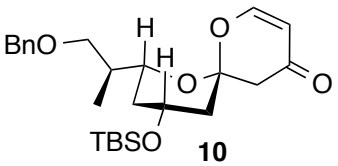


**9**

**12-** Établir l'équation de cette réaction d'oxydo-réduction sachant qu'il se forme également de la 2,3-dichloro-5,6-dicyanohydroquinone, et qu'au cours de cette transformation une fonction éther-oxyde benzylique du groupe PMB de **8** est transformée en une fonction hémiacétal. Donner ensuite la structure de **9**, en précisant la stéréochimie, qui résulte de l'hydrolyse de cet hémiacétal.

**13-** Préciser parmi les réactifs lequel joue le rôle d'oxydant, et lequel joue le rôle de réducteur. Commenter l'utilisation de la DDQ plutôt que le passage par une réaction d'hydrogénation pour se défaire de la protection.

*Agité dans le benzène en présence d'acide trifluoroéthanoïque ($CF_3COOH$, de pKa égal à 0,3) pendant 4 jours, le composé **9** conduit avec un taux de conversion de 50 % très majoritairement à la spiroénone **10** représentée en perspective ci-contre.*



**10**

**14-** Donner le nom de la fonction chimique nouvellement créée au niveau de l'atome de carbone spirannique du produit **10**. Rappeler dans le cas général quelles conditions opératoires et quels composés sont utilisés pour obtenir cette fonction à partir d'une molécule contenant un groupement carbonylé type cétone ou aldéhyde.

**15-** Indiquer les sites de protonation possibles du cycle pyrone de la molécule **9** en expliquant lequel est le plus probable. Déduire un mécanisme plausible pour la formation de la spiroénone **10**.

**16-** Indiquer en justifiant si la réaction de cyclisation décrite ci-dessus se fait sous contrôle cinétique ou thermodynamique. Indiquer la structure du produit **10'**, stéréoisomère de 10, qui

peut aussi se former dans ces conditions, et proposer une explication au fait qu'il soit minoritaire en utilisant les données de l'analyse conformationnelle de la deuxième partie.

**17-** Proposer un protocole simple permettant d'augmenter la quantité de spiroénone **10** disponible pour la suite de la synthèse.

*Du bromure de vinylmagnésium ($CH_2$=CHMgBr) est mis en réaction avec le spiranne **10** en présence d'iodure cuivreux CuI dans le THF. Le produit résultant, après hydrolyse du milieu réactionnel puis extraction, correspond à la structure **11** ci-après, dans laquelle seuls certains atomes d'hydrogène (atomes clairs) sont représentés. Les atomes d'oxygène sont en foncé et ceux de carbone et de silicium en gris.*

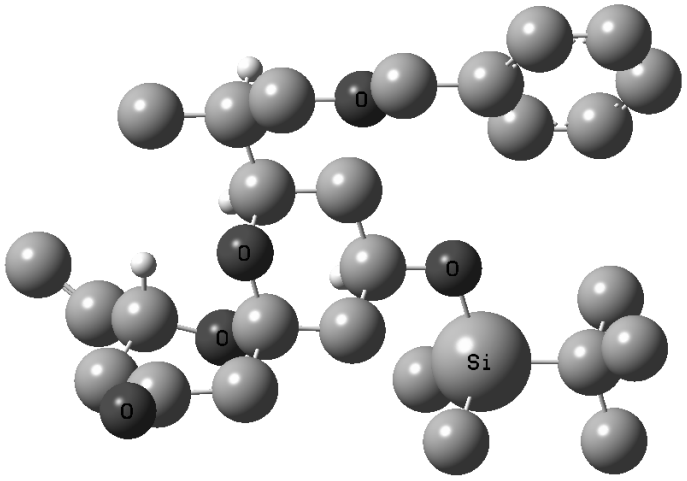



*Figure 2: représentation du produit **11***

**18-** En utilisant la vue fournie ci-dessus, donner en représentation de Cram la structure du produit **11** qui est formé majoritairement à partir de la spiroénone **10**.

**19-** En s'appuyant sur les résultats présentés sur la figure 3 suivante pour une molécule utilisée comme modèle de la spiroénone **10**, indiquer si la précédente attaque nucléophile a lieu sous contrôle orbitalaire, ou sous contrôle de charges. Préciser la structure du (des) produit(s) qui aurai(en)t pu être obtenu(s) en l'absence de sel de cuivre.

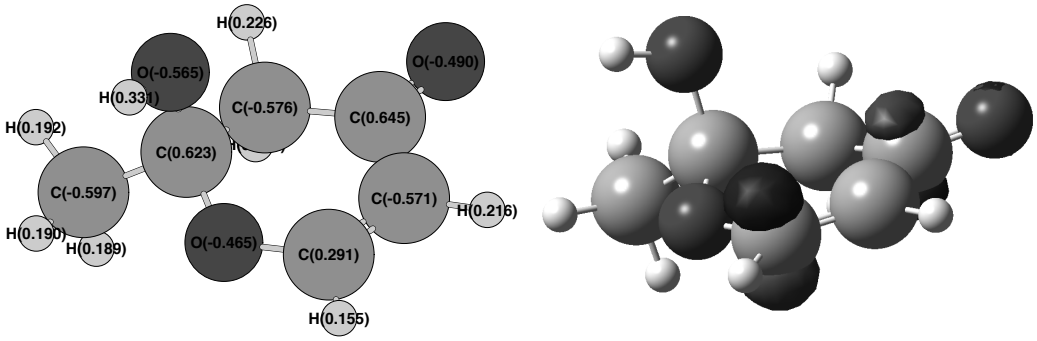



Figure 3 : charges partielles (à gauche) et représentation de la plus basse orbitale vacante (à droite) pour la 2-hydroxy-2-méthyl-2,3-dihydro-4*H*-pyran-4-one modélisant le composé **10**. Ces résultats proviennent de calculs analogues à ceux réalisés avec le logiciel Orbimol.

*La mise en place des deux fonctions hydroxyles protégées présentes dans la molécule cible **4** en positions 5 et 9 (cf. schéma 1) avec les groupes protecteurs adéquats est réalisée grâce aux étapes résumées sur le schéma 4.*

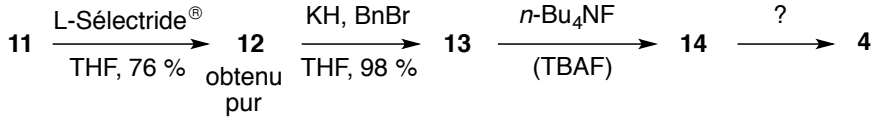



Schéma 4 : fin de la synthèse du spiranne **4**

*Dans la séquence du schéma 4, le composé **11** est d'abord soumis à l'attaque du tri-sec-butylborohydrure de lithium de formule semi-développée $Li[CH(CH_3)CH_2CH_3]_3BH$ (L-Sélectride®), pour conduire de manière complètement sélective après hydrolyse au produit **12**.*

**20-** Par analogie avec l'attaque du tétrahydroaluminate de lithium ($LiAlH_4$) sur un groupe carbonylé, proposer un schéma simplifié qui illustre le mode d'attaque du *L-Sélectride®* sur la cétone **11** et permet d'expliquer l'obtention d'un composé unique. Donner la structure de **12** et indiquer s'il correspond à l'alcool le plus stable. Il peut être utile d'utiliser une conformation représentée sur le schéma 3.

**21-** Donner les structures en représentation de Cram des composés **13** et **14**, en expliquant succinctement les réactions qui ont permis de les obtenir.

**22-** Proposer des conditions de réaction – solvant et réactifs – pour former le spiranne **4** à partir du composé **14**. Donner la structure topologique complète du spiranne **4**.

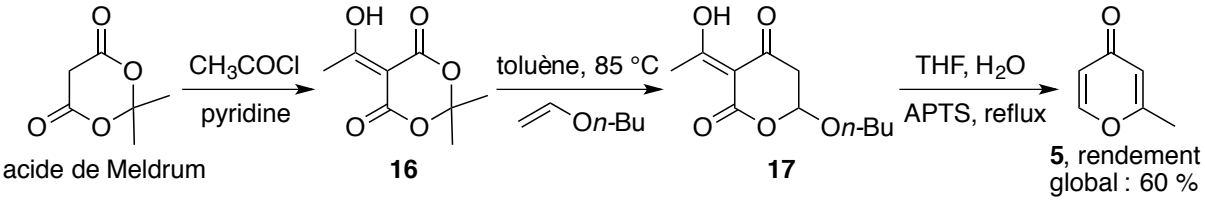
*Le fragment C1-C13 recherché est obtenu dans une ultime étape décrite par les auteurs de la publication de la manière suivante : « Une fois le composé **14** protégé pour conduire au spiranne **4**, il ne reste plus qu'à finaliser l'obtention du centre stéréogène du carbone 7. Pour cela, l'ouverture réductrice contrôlée par la chélation du dérivé spirannique a été étudiée. La réaction du spiranne **4** avec un équivalent de triéthylsilane $SiH(CH_2CH_3)_3$, source d'hydrure, en présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$ à –78 °C dans le dichlorométhane a permis d'obtenir le tétrahydropyrane cis-2,6-disubstitué **3** sous forme d'un seul isomère détectable, avec un rendement de 73 %. La chélation du centre métallique avec les atomes d'oxygène du benzyle en C13 et du carbone C11 permet l'activation sélective de la liaison entre l'atome d'oxygène en C11 et l'atome de carbone anomère. La réduction ultérieure du cation oxacarbénium formé procède par approche axiale de l'hydrure pour aboutir au tétrahydropyrane **3**. »*

**23-** À la lumière de la description faite par les auteurs, expliquer le rôle de tous les réactifs utilisés pour effectuer la mise en place du centre stéréogène du tétrahydropyrane **3**, en particulier la chélation et l'approche axiale. Préciser la nature de la réaction dont il s'agit, puis indiquer la structure du produit minoritaire qui aurait aussi pu se former au cours de cette étape.

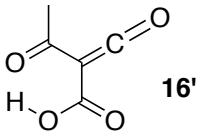
**24-** Proposer une série de transformations permettant d'introduire la fonction acide carboxylique en position 1 du tétrahydropyrane **3** (cf. schéma 1), en donnant les conditions expérimentales utilisées pour chaque étape.

***Synthèse et caractérisation de la pyrone de départ***

*La pyrone de départ **5** n'est pas un composé naturel, et les auteurs ont choisi de la préparer de manière fort astucieuse à partir de l'acide de Meldrum, obtenu facilement par chauffage d'un mélange de propanone, d'acide malonique ($HO_2CCH_2CO_2H$) et d'anhydride éthanoïque en milieu acide. Le schéma réactionnel utilisé pour préparer le composé **5** est le suivant :*




*Le composé **16** obtenu aisément par acylation de l'acide de Meldrum est transformé en composé **17** par une réaction qui se produit en deux étapes à 85 °C. Il se forme intermédiairement le composé **16'** représenté ci-contre qui est converti in situ en la molécule **17** (n-Bu correspond à $CH_3(CH_2)_3$–).*




**25-** Donner le nom de la réaction qui s'apparente à la cyclisation qui a lieu lors du chauffage de l'intermédiaire **16'** avec le butoxyéthène pour former la molécule **17**. Ecrire les étapes permettant de retrouver la structure de **17** en partant de ce même intermédiaire **16'**.

**26-** Proposer un mécanisme acido-catalysé plausible en plusieurs étapes expliquant la transformation du composé **17** en la pyrone recherchée **5**. On indique qu'il se forme également du *n*-BuOH et un produit gazeux que l'on précisera.

*Le spectre RMN proton de la pyrone **5** enregistré à 250 MHz dans le chloroforme deutéré montre les déplacements chimiques (δ en ppm) et les couplages (en Hz) suivants :*
*2,27 (3 H, J = 1,75) ; 6,15 (1 H, J = 1,75) ; 6,27 (1 H, J = 6) ; 7,68 (1 H, J = 6), tous les pics apparaissant sous forme de doublets.*
*Dans son spectre infra-rouge, ont été notamment relevées les bandes d'absorption de nombres d'onde (en $cm^{-1}$) : 3007 (intensité moyenne), 1667 (intensité forte), et 1615 (intensité moyenne).*

**27-** En interprétant toutes les données spectroscopiques enregistrées pour la pyrone **5**, montrer que la structure proposée est adéquate. Une table de nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation est disponible en annexe.

# 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.*

**28-** 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.*

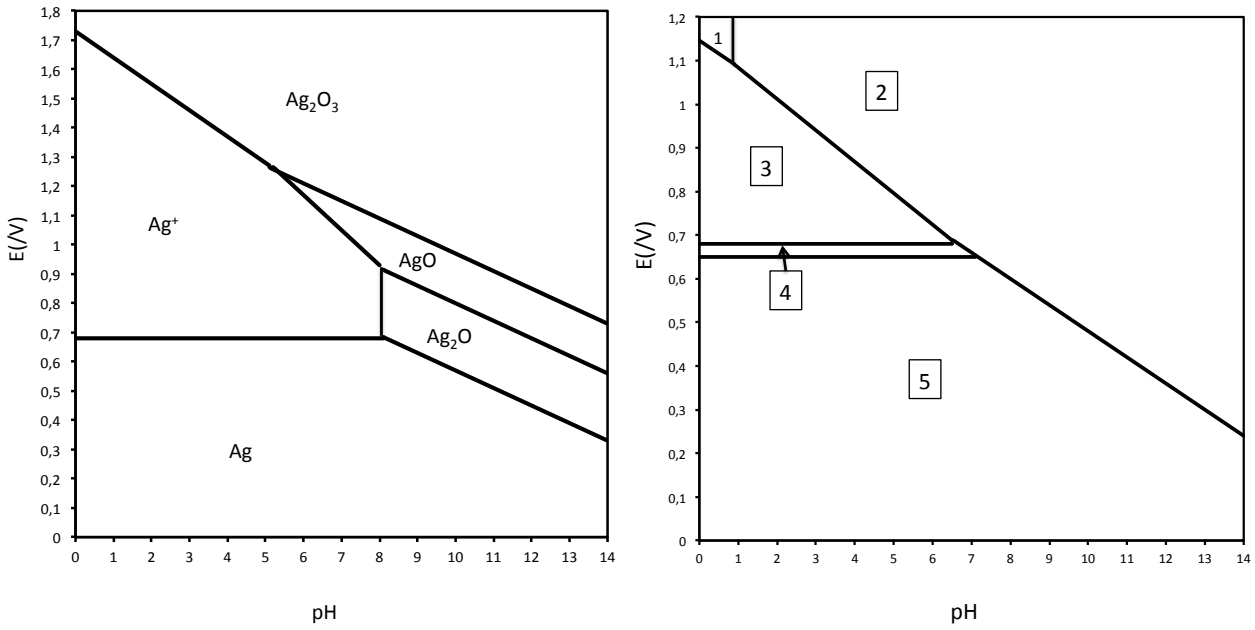



*Figure 4: diagrammes potentiel-pH de l'argent (à gauche) et de l'iode (à droite)*

**29-** Dans le diagramme potentiel-pH de l'argent, déterminer par le calcul les coordonnées du point A à l'intersection des domaines de $Ag^+$, $Ag_2O_{3(s)}$ et $AgO_{(s)}$.

**30-** Dans le diagramme potentiel-pH de l'iode, affecter aux différents domaines numérotés les espèces: $I_2$, $I^-$, $I_3^-$, $IO_3^-$, $HIO_3$. Justifier.

**31-** Proposer une formule de Lewis pour l'ion $IO_3^-$ et pour l'ion $I_3^-$.

*On ajoute une solution de nitrate d'argent en excès dans une solution de diiode $I_2(aq)$.*

**32-** 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.*

**33-** 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 $x_1$) en fin de précipitation ?

**34-** Exprimer la concentration réelle **c** en ions $Ag^+$ en fonction de **x** dans les domaines $\mathbf{x}<x_1$ et $\mathbf{x}>x_1$.

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

**36-** 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 $I^-$.

**37-** Dans le cas $\mathbf{a}=10^{-2}$ mol/L, calculer le potentiel de l'électrode pour $\mathbf{x}=x_1$, $\mathbf{x}=0{,}99x_1$ et $\mathbf{x}=1{,}01x_1$. Conclure quant à la sensibilité du dosage.

**38-** 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 $\gamma$) et une phase hexagonale de type würtzite (phase $\beta$) 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 $\alpha$ est particulièrement intéressante car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de 1 $Ohm^{-1}cm^{-1}$) liée à la mobilité des ions $Ag^+$ dans le réseau.*

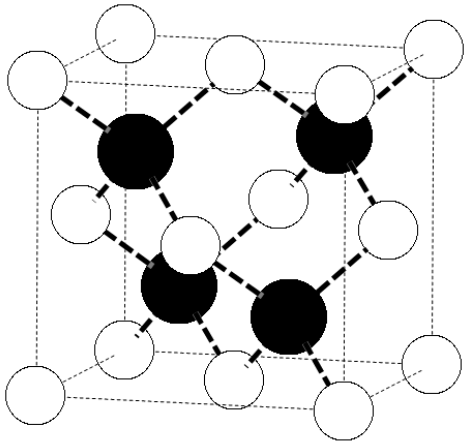


*Figure 5: structure de γ-AgI: les ions $Ag^+$ (en blanc) forment un réseau cubique à faces centrées, les ions $I^-$ (en noir) occupent un site tétraédrique sur deux.*

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

**40-** Vérifier la validité du modèle ionique pour la phase α.

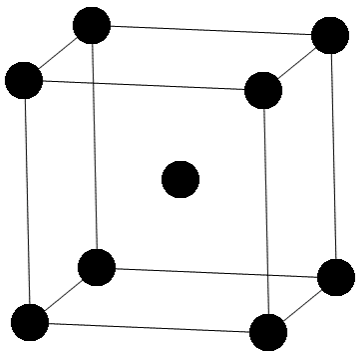


*Figure 6: structure de α-AgI où seuls les ions $I^-$ sont représentés, les ions $Ag^+$ étant délocalisés.*

**41-** Reproduire et compléter la structure de la phase α (figure 6) de sorte à faire apparaître un site tétraédrique interstitiel. Evaluer la distance moyenne Ag-I dans la phase α 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 α de AgI à la température ambiante. Nous allons voir différentes stratégies.*
*Une première possibilité consiste à augmenter la pression.*

**42-** Calculer les volumes molaires $V_{m,\gamma}$ et $V_{m,\alpha}$ des phases $\gamma$ et $\alpha$.

**43-** 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 $S_m$ entropie molaire des phases correspondantes:

$$V_{m,\gamma}dP - S_{m,\gamma}dT = V_{m,\alpha}dP - S_{m,\alpha}dT$$

**44-** 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 $\gamma$ en phase $\alpha$ ?

*A pression atmosphérique et à $\theta$=147°C, la transformation de phase $\gamma$ en phase $\alpha$ absorbe une quantité de chaleur Q de 6,7 kJ/mol.*

**45-** A l'aide des relations des questions précédentes, évaluer la pression à partir de laquelle la phase $\alpha$ 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 $\alpha$ dans des matrices de type verre puis de refroidir.*

**46-** Expliquer succinctement pourquoi la recristallisation de la phase $\alpha$ 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 $m^2$) peut s'écrire $E_{surf}=\sigma A$, avec $\sigma$ 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.*

**47-** Donner l'expression du coût énergétique $E_{surf}$ lors de la formation d'une particule sphérique de rayon r.

**48-** 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 $\phi$ donnée sous la forme d'une population de cristaux sphériques de rayon r peut s'écrire (à une température T):

$$\Delta^0_{f,\varphi}G_r(T) = \Delta^0_{f,\varphi}G_\infty(T) + \frac{3\sigma_\varphi V_{m,\varphi}}{r_\varphi}$$

avec $V_m$ 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.*

**49-** Exprimer à une température T la différence d'enthalpie libre entre un système constitué de nanocristaux de phase α et un système de nanocristaux de phase γ en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta^0_{f,\varphi}G_\infty(T)$ 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 α et γ sont reliés par l'expression:
$V_{m,\gamma} = V_{m,\alpha}(1+\varepsilon)$, donner alors la condition reliant ε 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 α-AgI pur, de conserver la structure de type α à température ambiante.*
*Par exemple $Ag_3SI$ ayant une très bonne conductivité ionique et une très faible conductivité électronique peut être utilisé comme électrolyte solide. Nous considérons ici la pile $Ag/Ag_3SI/I_2$. L'équation bilan s'écrit:*

$$Ag(s) + 1/2\ I_2(g) = AgI(s)$$

*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.*

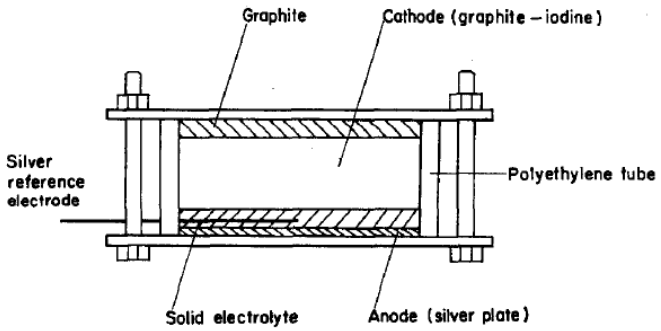



*Figure 7: prototype de la pile $Ag/Ag_3SI/I_2$.*

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

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

**52-** Comment peut-on expérimentalement vérifier de façon simple que la conductivité électronique de $Ag_3SI$ est très faible par rapport à sa conductivité ionique ?

*Les auteurs tracent la figure suivante:*

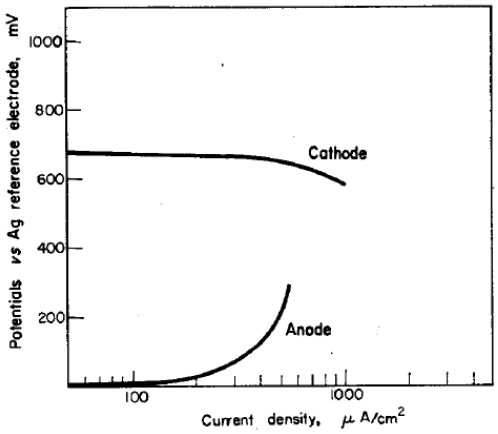



*Figure 8*

**53-** 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.*

**54-** Proposez une explication à cette prévision des auteurs.

*La mesure montre que la chute de la tension est nettement moins rapide que prévu (NB: l'amalgame Ag-Hg sert juste à améliorer le comportement de l'anode par rapport au phénomène de la question n°53 ).*

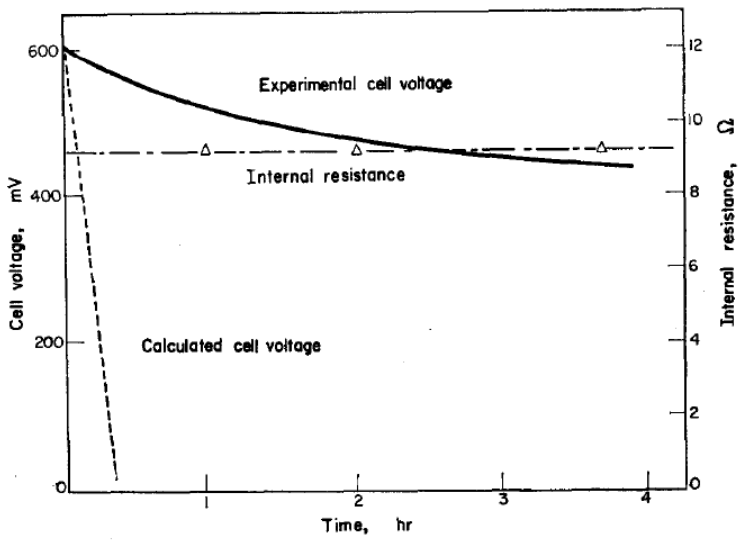



FIG. 9 Steady current (1 mA/cm²) discharge curve and the change of internal resistance in the cell Ag–Hg/$Ag_3SI/I_2$-acetylene black, at 25°C.

*On indique également que le diagramme de phase $Ag_3SI$-AgI montre l'existence d'une solution solide jusqu'à 8% de AgI par rapport à $Ag_3SI$.*

**55-** Proposez une explication au fait que la chute de tension expérimentale soit beaucoup plus faible que celle prévue dans la question précédente.

**56-** Quels sont les avantages et les inconvénients de chacune des 4 stratégies précédentes (application de pression, dispersion de particules dans une matrice de type verre, utilisation de nanoparticules et solutions solides) pour les applications visant à exploiter la conductivité ionique de l'iodure d'argent ?

***Fin de l'énoncé***

**Données:**

table de nombre d'ondes de vibrations de valence et de déformation:

| Liaison[1] | Nature | Nombre d'onde ($cm^{-1}$) | Intensité[2] |
|---|---|---|---|
| O–H alcool libre | Valence | 3580–3670 | m ; fine |
| O–H alcool lié | Valence | 3200–3400 | F ; large |
| N–H amine primaire : 2 bandes<br>amine secondaire : 1 bande<br>imine | Valence | 3100–3500 | m |
| N–H amide | Valence | 3100–3500 | F |
| $C_{dig}$–H | Valence | 3300–3310 | m ou f |
| $C_{trig}$–H | Valence | 3000–3100 | m |
| $C_{trig}$–H (composé aromatique) | Valence | 3030–3080 | m |
| $C_{tétr}$–H | Valence | 2800–3000 | F |
| $C_{trig}$–H (aldéhyde) | Valence | 2750–2900 | m ; 2 bandes |
| O–H (acide carboxylique) | Valence | 2500–3200 | F à m ; large |
| C≡C | Valence | 2100–2250 | f |
| C≡N | Valence | 2120–2260 | F ou m |
| C=O (anhydride) | Valence | 1700–1840 | F ; 2 bandes |
| C=O (chlorure d'acide) | Valence | 1770–1820 | F |
| C=O (ester) | Valence | 1700–1740 | F |
| C=O (aldéhyde et cétone) | Valence | 1650–1730[3] | F |
| C=O (acide) | Valence | 1680–1710 | F |
| C=O (amide) | Valence | 1650–1700 | F |
| C=C | Valence | 1625–1685[3] | m |
| C=C (aromatique) | Valence | 1450–1600 | variable ; 3 ou 4 bandes |
| N=O | Valence | 1510–1580 et 1325–1365 | F ; 2 bandes |
| C=N | Valence | 1600–1680 | F |
| N–H (amine ou amide) | *Déformation* | 1560–1640 | F ou m |
| $C_{tétr}$–H | *Déformation* | 1415–1470 | F |
| $C_{tétr}$–H ($CH_3$) | *Déformation* | 1365–1385 | F ; 2 bandes |
| P=O | Valence | 1250–1310 | F |
| C–O | Valence | 1050–1450 | F |
| C–N | Valence | 1020–1220 | m |
| C–C | Valence | 1000–1250 | F |
| C–F | Valence | 1000–1040 | F |

[1] tétr = tétragonal ; trig = trigonal ; dig = digonal
[2] F = *fort* ; m = *moyen* ; f = *faible*
[3] Abaissement de 20 à 30 $cm^{-1}$ si conjugaison

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol$^{-1}$
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
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

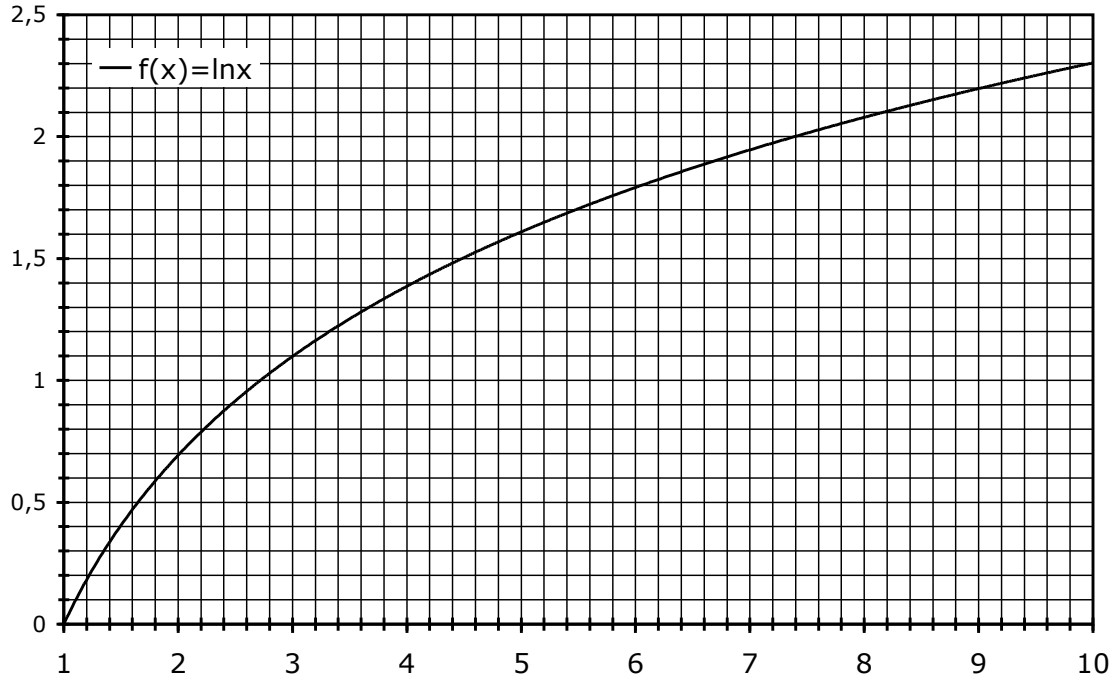
Masses volumiques: γ-AgI: 5710 kg.m$^{-3}$
paramètre de maille de α-AgI: a=504pm
rayons ionique et covalent:
r($Ag^+$)=100 pm; r(Ag)=145pm
r($I^-$)= 216 pm; r(I)=139pm

Produit ionique de l'eau à 298 K: $K_e = 10^{-14}$
Produits de solubilité:
$pK_s$(AgI)= 16,1; $pK_s$(AgBr)=12,3; $pK_s$($AgIO_3$)= 7,5

Données thermodynamiques dans l'état standard à 298K:

| composé | $\Delta_f H°$/kJ.mol$^{-1}$ | $\Delta_f G°$/kJ.mol$^{-1}$ | S°/J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| γ-AgI(s) | -61,8 | -66,2 | 115 |
| $I_{2(s)}$ | 0 | 0 | 116 |
| $I_{2(g)}$ | 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°($Ag_2O_3$/AgO)= 1,57 V; E°(AgO/$Ag_2O$)=1,40 V;
E°($Ag_2O$/Ag)= 1,17 V; E°(AgO/$Ag^+$)=1,77 V; E°($I_{2(aq)}/I^-$)=0,62 V




Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$ $\sqrt{5} \approx \frac{9}{4}$

***Fin de l'épreuve***

# Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

## Chapitres liés à ce sujet

- Stéréochimie des molécules organiques
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH
- Titrages et dosages
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

## Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

**prepahelp.com/#essai**

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/pc