

\* Si  $V = V_{PE}$  :  $Ag^+$  et  $Cl^-$  sont limitants. L'équivalence correspondant au moment où les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques,  $Ag^+$  et  $Cl^-$  restent après la réaction dans les proportions stœchiométriques. Ainsi,  $[Ag^+] = [Cl^-]$ .

Comme le solide existe,  $K_s = [Ag^+].[Cl^-] = [Ag^+]^2$  donc  $[Ag^+] = [Cl^-] : K_s^{1/2}$

$$\text{Par ailleurs, } [Na^+] = [Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V_e}$$

\* Si  $V > V_{PE}$  :

$$[Na^+] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V_e + V} ; [Ag^+] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V_e + V} ; [NO_3^-] = \frac{CV}{V_0 + V_e + V}$$

et  $[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{K_s(V_0 + V_e + V)}{CV - C_0V_0}$  (en quantité négligeable)

II.2. e) \* Si  $V = 0$  : Si on suppose que l'on peut négliger la contribution des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau :

$$\sigma = \lambda^\circ(Na^+)[Na^+] + \lambda^\circ(Cl^-)[Cl^-] = [\lambda^\circ(Na^+) + \lambda^\circ(Cl^-)] \frac{C_0V_0}{V_0 + V_e}$$

\* Si  $0 < V < V_{PE}$  : les ions  $Ag^+$  se trouvant en quantité négligeable :

$$\sigma_1 \approx \lambda^\circ(Na^+)[Na^+] + \lambda^\circ(Cl^-)[Cl^-] + \lambda^\circ(NO_3^-)[NO_3^-]$$

$$= [\lambda^\circ(Na^+) + \lambda^\circ(Cl^-)] \frac{C_0V_0}{V_0 + V_e + V} + [\lambda^\circ(NO_3^-) - \lambda^\circ(Cl^-)] \frac{CV}{V_0 + V_e + V}$$

\* Si  $V > V_{PE}$  : les ions  $Cl^-$  se trouvant en quantité négligeable :

$$\sigma_2 \approx \lambda^\circ(Na^+)[Na^+] + \lambda^\circ(Ag^+)[Ag^+] + \lambda^\circ(NO_3^-)[NO_3^-]$$

$$= [\lambda^\circ(Na^+) - \lambda^\circ(Ag^+)] \frac{C_0V_0}{V_0 + V_e + V} + [\lambda^\circ(Ag^+) + \lambda^\circ(NO_3^-)] \frac{CV}{V_0 + V_e + V}$$

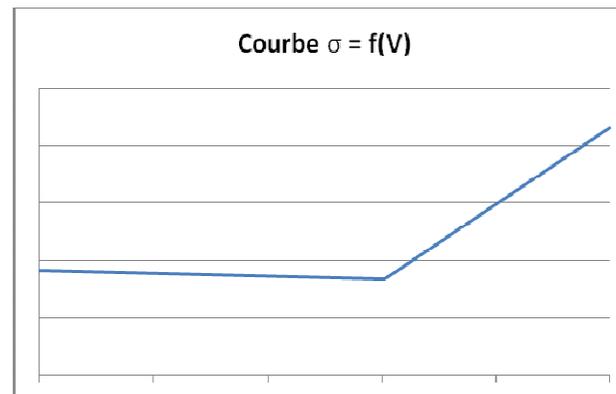
II.2. f) Si la dilution est négligeable :  $V_0 + V_e + V \approx V_0 + V_e$

Alors, les équations  $\sigma_1(V)$  et  $\sigma_2(V)$  sont des fonctions affines :

$$\sigma_1 \approx [\lambda^\circ(Na^+) + \lambda^\circ(Cl^-)] \frac{C_0V_0}{V_0 + V_e} + [\lambda^\circ(NO_3^-) - \lambda^\circ(Cl^-)] \frac{CV}{V_0 + V_e} = a_1 + b_1V$$

$$\sigma_2 \approx [\lambda^\circ(Na^+) - \lambda^\circ(Ag^+)] \frac{C_0V_0}{V_0 + V_e} + [\lambda^\circ(Ag^+) + \lambda^\circ(NO_3^-)] \frac{CV}{V_0 + V_e} = a_2 + b_2V$$

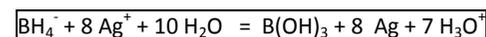
D'après les valeurs de l'énoncé :  $b_1 < 0$  et  $b_2 > 0$ . L'allure de la courbe est la suivante :



Dans la première partie de la courbe, les ions  $Cl^-$  sont remplacés par des ions  $NO_3^-$ , moins conducteurs : la conductivité diminue faiblement dans la première phase. Après l'équivalence la solution titrante est versée en excès : apporte des ions au milieu, ce qui tend à augmenter la conductivité de la solution.

### III. Etude de la synthèse et de la formation de nanostructures d'argent

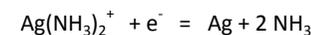
III.1. a) \* En milieu acide :



\* Constante thermodynamique d'équilibre :  $K^\circ = 10^{\frac{8(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} \approx 10^{171}$  à 298 K.

La réaction est très **quantitative ( $10^{21,4}$  pour un électron échangé)**.

III.1. b) Pour le couple  $Ag(NH_3)_2^+ / Ag$  associé à la demi équation redox :



D'après la formule de Nernst et par unicité du potentiel, on peut écrire :

$$E = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} = E_1^\circ + 0,06 \log [Ag^+] \text{ avec } [Ag^+] = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2 \beta_2}$$

$$\text{D'où : } E_4^\circ = E_1^\circ - 0,06 \log \beta_2 = 0,368 \text{ V}$$

La complexation de l'ion  $Ag^+$  a diminué  $E^\circ$  : l'argent est donc plus réducteur en milieu ammoniacal. Son oxydation par  $BH_4^-$  sera plus favorable.

III.1. c) En milieu basique :  $BH_4^- + 8 Ag(NH_3)_2^+ + 8 OH^- = H_2BO_3^- + 8 Ag + 16 NH_3 + 5 H_2O$

\* Constante thermodynamique d'équilibre :  $K^\circ = 10^{\frac{8(E_4^\circ - E_3^\circ)}{0,06}} \approx 10^{214}$  à 298 K.

La réaction est très **quantitative ( $10^{27,7}$  pour un électron échangé)**.

III.2. a) Vitesse de disparition de A :  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A][B]$

D'après la conservation de la matière :  $[A]_0 = [A] + [B]$

Par conséquent :  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]([A]_0 - [A]) = (k_1 + k_2[A]_0)[A] - k_2[A]^2$

III.2. b) L'intégration donne :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{(k_1 + k_2[A]_0)[A] - k_2[A]^2} = t = \frac{1}{(k_1 + k_2[A]_0)} \left[ \ln \left( \frac{(k_1 + k_2[A]_0)}{[A]} - k_2 \right) \right]_{[A]_0}^{[A]}$$

Soit :  $\ln \left( \frac{(k_1 + k_2([A]_0 - [A])) \cdot [A]_0}{k_1[A]} \right) = (k_1 + k_2[A]_0)t$

III.2. c) Si  $k_1 \ll k_2[A]_0$  :  $\ln \left( \frac{[k_2([A]_0 - [A])] \cdot [A]_0}{k_1[A]} \right) = \ln \left( \frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \right) - \ln \left( \frac{k_2}{k_1[A]_0} \right) = k_2[A]_0 t$

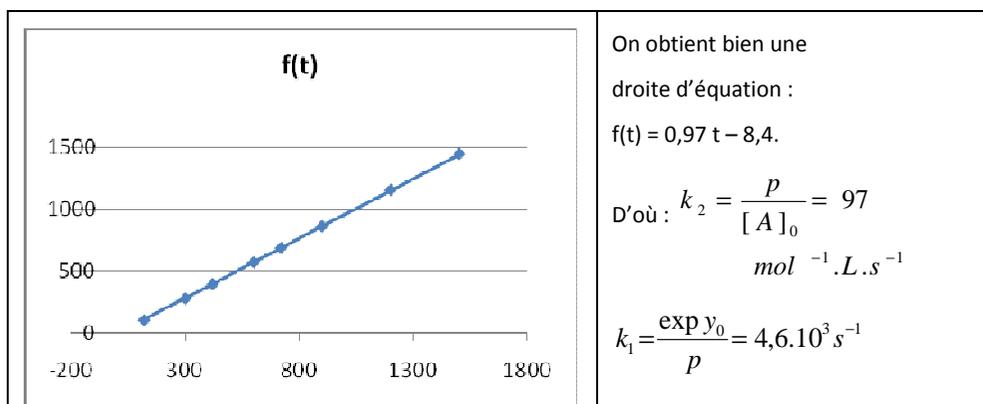
Le tracé de la courbe  $\ln \left( \frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \right) = f(t)$  donne une droite de pente  $p = k_2[A]_0$  et d'ordonnée

à l'origine  $y_0 = \ln \left( \frac{k_2}{k_1[A]_0} \right)$ .

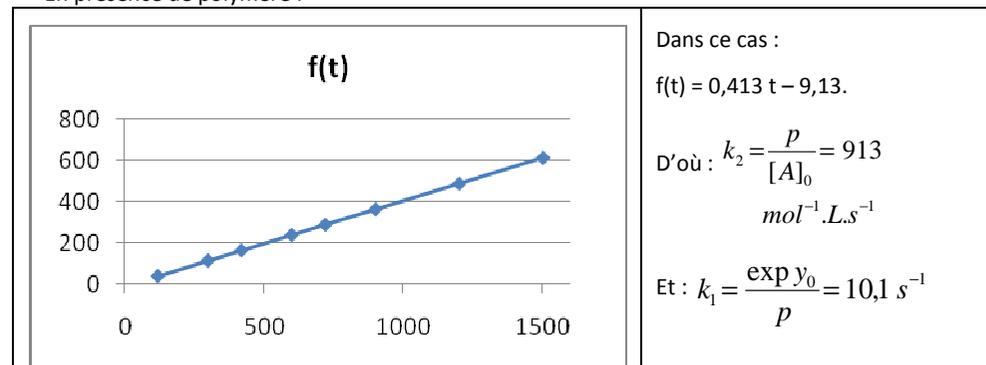
III.2. d) Il s'agit de la loi de Beer Lambert :  $A = \epsilon l c$

$\epsilon$  représente le coefficient d'absorption molaire (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $l$  la longueur de la cuve (en cm) et  $c$  la concentration de l'espèce qui absorbe (en  $mol \cdot L^{-1}$ ).

III.2. e) \* En l'absence de polymère :



\* En présence de polymère :



L'ajout de polymère permet d'augmenter la valeur de  $k_2$  et de diminuer celle de  $k_1$  : il favorise le processus bimoléculaire et défavorise le processus monomoléculaire.

#### IV. Oxyde et sulfure d'argent

IV.1. On suppose que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendants de T sur un intervalle de température où aucun des constituants de l'équation ne change d'état physique.

IV.2. Equation :  $4 Ag_{(s)} + O_{2(g)} = 2 Ag_2O_{(s)}$  pour  $T < 1235 \text{ K}$

D'après le théorème de Gibbs :  $v = N - R + 2 - \phi$

Avec :  $N = 3$  (nombre de constituants physico-chimiques),  $R = 1$  (nombre d'équilibres physicochimiques linéairement indépendants), le nombre 2 représentant T et P et  $\phi = 3$  (nombre de phases).

Soit :  $v = 1$ .

Il faut et il suffit de fixer un paramètre intensif pour déterminer un état d'équilibre du système (par exemple, si on fixe T,  $P = P_{O_2}$  est fixé).

En cas de perturbation de l'équilibre par modification isolée d'un paramètre intensif (les autres restant fixés à leur valeur à l'équilibre), le système subit une rupture d'équilibre.

IV.3. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^\circ = 2\Delta_f H^\circ(Ag_2O_{(s)}) - 4\Delta_f H^\circ(Ag_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

$$\Delta_r H_1^\circ = 2 \times (-31,1) = \underline{\underline{-62,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 2S_m^\circ(Ag_2O_{(s)}) - 4S_m^\circ(Ag_{(s)}) - S_m^\circ(O_{2(g)})$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 2 \times 121 - 2 \times 42,5 - 205,0 = \underline{\underline{-133 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

On remarque  $\Delta_r S_1^\circ < 0$ , résultat que l'on pouvait attendre étant donné que la réaction s'accompagne d'une diminution du nombre de moles gazeuses :  $\Delta_r \nu_g < 0$ .

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ = -62,2 + T \times 133,10^{-3}$$

$$A.N.: \Delta_r G_1^\circ(T_0) = \underline{\underline{-22,6 \text{ kJ.mol}^{-1}}} \text{ à } T_0 = 298 \text{ K}$$

\* Calculons l'affinité chimique  $A_1$  d'un système contenant de l'oxyde d'argent en présence d'une trace d'argent (de façon à pouvoir définir l'activité de  $\text{Ag}_{(s)}$ ) et d'air :

$$A_1 = RT_0 \ln \frac{K_1^\circ}{Q_1} = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) - RT_0 \ln Q_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) + RT_0 \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$$

A.N. : en prenant  $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ ,  $A_1 = 22,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 298 K.

Par conséquent :  $A_1 > 0 \Rightarrow d\xi > 0$  : la trace d'argent présente disparaît et l'oxyde d'argent est stable dans ces conditions.

La question est mal posée puisqu'aucune indication n'est fournie concernant  $P_{O_2}$ . Dans un tel cas, il faut prendre une initiative.

**IV.4.** L'oxydation de l'argent a lieu si  $A_1 d\xi \geq 0$  avec  $d\xi > 0$ .

Calculons l'affinité chimique  $A_1$  à la température  $T_0 = 298 \text{ K}$  :

$$A_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) - RT_0 \ln Q_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) + RT_0 \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$$

$$\text{D'après l'égalité précédente : } A_1 \geq 0 \Rightarrow \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \geq \exp\left(\frac{\Delta_r G_1^\circ(T_0)}{RT_0}\right) \quad \boxed{P_{O_2} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ bar}}$$

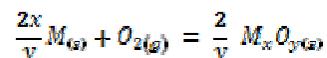
A la pression atmosphérique ( $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$ ), il y a oxydation de l'argent à 298K.

**IV.5.** Les pressions de corrosion sont calculées comme précédemment :

$$\begin{aligned} - \text{Pour } Al_2O_3 : P_{corr}^{Al} &= P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_{Al}^0(T_0)}{RT_0}\right) = 1,3 \cdot 10^{-198} \text{ bar} \\ - \text{Pour } CuO : P_{corr}^{Cu} &= P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_{Cu}^0(T_0)}{RT_0}\right) = 3,2 \cdot 10^{-46} \text{ bar} \\ - \text{Pour } Au_2O_3 : P_{corr}^{Au} &= P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_{Au}^0(T_0)}{RT_0}\right) = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ bar} \end{aligned}$$

Plus la valeur de la pression de corrosion est élevée, plus il est difficile d'oxyder le métal, d'où l'ordre de stabilité face à la corrosion (du plus stable au moins stable) : **Au > Ag > Cu > Al**.

**IV.6.** A l'air, à la température  $T_0 = 298 \text{ K}$  :  $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$ . Pour une réaction d'oxydation du métal d'équation bilan :



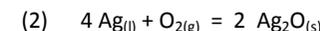
$$\text{L'affinité vaut : } A_i = -\Delta_r G_i^\circ(T_0) - RT_0 \ln Q_i = RT_0 \ln \frac{P_{O_2}}{P_{corr}}$$

Si  $P_{O_2} > P_{corr}$  :  $A_i > 0 \Rightarrow d\xi_i > 0$  : il y a oxydation du métal.

Si  $P_{O_2} < P_{corr}$  :  $A_i < 0 \Rightarrow d\xi_i < 0$  : il n'y a pas oxydation du métal.

Par conséquent, **tous les métaux** sont corrodés à l'air à la température  $T_0 = 298 \text{ K}$ , **sauf l'or**. La couche d'oxyde qui se forme à la surface du métal passive le métal et le protège d'une corrosion ultérieure.

**IV.7.** Dans l'intervalle de température [1235 K, 2000 K], on considère l'équation bilan :



D'après la loi de Hess (faire un cycle thermodynamique pour retrouver la combinaison linéaire) :

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - 4 \Delta_{fus} H^\circ(\text{Ag}) = -107,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - 4 \frac{\Delta_{fus} H^\circ(\text{Ag})}{T_f(\text{Ag})} = -169,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Donc : } \Delta_r G_2^\circ(T) = \Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ = -107,4 + 0,170T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

La pente reste positive car la réaction s'accompagne toujours d'une diminution du nombre de moles gazeuses :  $\Delta_r \nu_g < 0$ .

**IV.8.** Equation bilan : (3)  $\text{Ag}_2S_{(s)} + O_{2(g)} = 2 \text{ Ag}_{(s)} + SO_{2(g)}$

D'après la loi de Hess :

$$* \Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(SO_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2S_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) \quad \text{Soit :}$$

$$\Delta_r H_3^\circ = -296,8 + 32,6 = \underline{\underline{-264,2 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

$$* \Delta_r S_3^\circ = 2S_m^\circ(\text{Ag}_{(s)}) + S_m^\circ(SO_{2(g)}) - S_m^\circ(\text{Ag}_2S_{(s)}) - S_m^\circ(O_{2(g)})$$

$$\Delta_r S_3^\circ = 2 \times 42,5 + 248 - 144 - 205,0 = \underline{\underline{-16 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}$$

Par conséquent :

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = \Delta_r H_3^\circ - T \Delta_r S_3^\circ = -264,27,4 + 0,016T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\text{A } T_0 = 298 \text{ K} : K_3^\circ(T_0) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^\circ(T_0)}{RT_0}\right) = \exp\left(\frac{259,4 \cdot 10^3}{8,31 \times 298}\right) = \underline{\underline{3 \cdot 10^{45}}}$$

La constante thermodynamique d'équilibre est très grande : la réaction est largement favorable dans le sens de formation de l'argent (si elle peut avoir lieu).

## PARTIE B

## I. SYNTHÈSE DE L'INTERMÉDIAIRE A

I.1. 2a et 2b sont des énantiomères.

I.2.  $[\alpha]_D^{25}$  est le pouvoir rotatoire spécifique du composé.

Principe de la mesure : mesuré avec un polarimètre de Laurent.

Un faisceau de lumière monochromatique traverse successivement un **polariseur P** et un **analyseur A** ; le premier polarise la lumière, le second permet de repérer la direction du plan de polarisation de la lumière obtenue. Si la substance placée entre P et A fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée, alors la substance est **optiquement active**.

**Expérimentalement, on mesure son pouvoir rotatoire  $\alpha$ .**

Le terme « moins » signifie que le composé est lévogyre : le plan de polarisation est dévié vers la gauche pour un observateur regardant le faisceau arriver vers lui.

I.3. Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

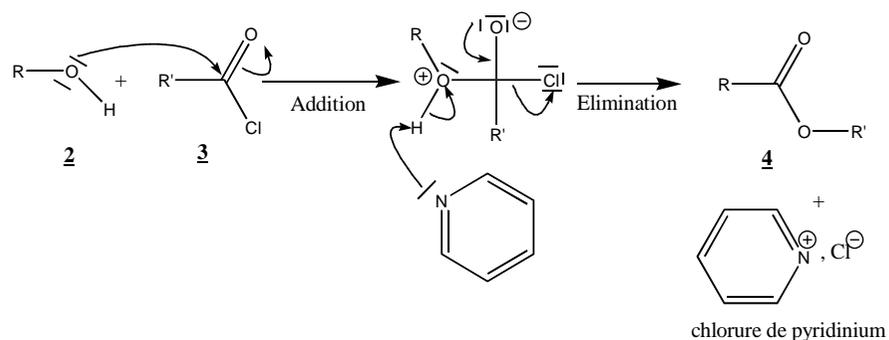
On réalise la réduction de la fonction cétone avec du tétraborohydruure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) dans un solvant protique (EtOH).

I.4. Equation bilan :  $2 + 3 = 4 + \text{HCl}$

C'est une réaction d'estérification.

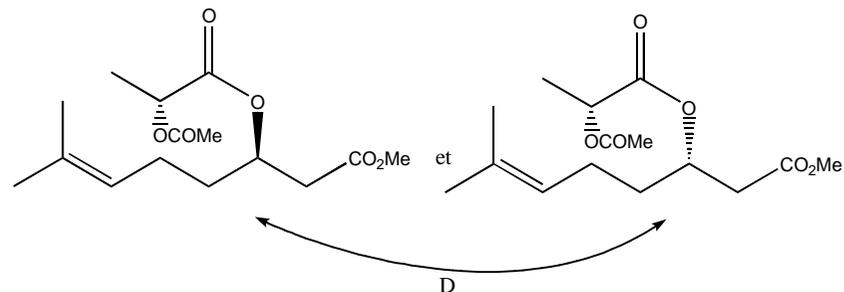
La pyridine, base, sert à piéger le chlorure d'hydrogène formé sous forme de chlorure de pyridinium.

Mécanisme de l'estérification :

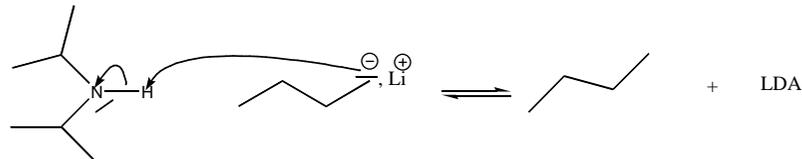


I.5. Il se forme deux isomères du composé 4 qui sont diastéréoisomères.

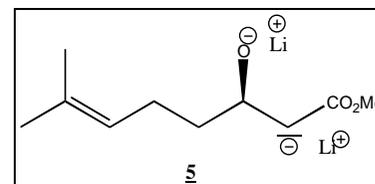
Comme deux diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques et chimiques, ils sont séparables par différentes techniques telles que la CCM préparative, la distillation fractionnée (dans le cas de liquides), une colonne chromatographique ou encore des points de fusion différents.



I.6. Formation du LDA : conditions anhydres, basse température. Le LDA est une base très forte ( $\text{p}K_A = 36$ ), non nucléophile.



I.7.

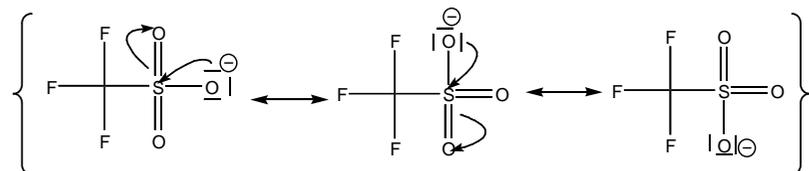


2 équivalents de LDA sont utilisés car avec un seul équivalent, il y aurait compétition entre la déprotonation de la fonction alcool et celle en  $\alpha$  de la fonction ester.

Le LDA est préféré au n-butyllithium car il n'est pas nucléophile (car trop encombré) ce qui évite toute addition nucléophile sur le groupe ester.

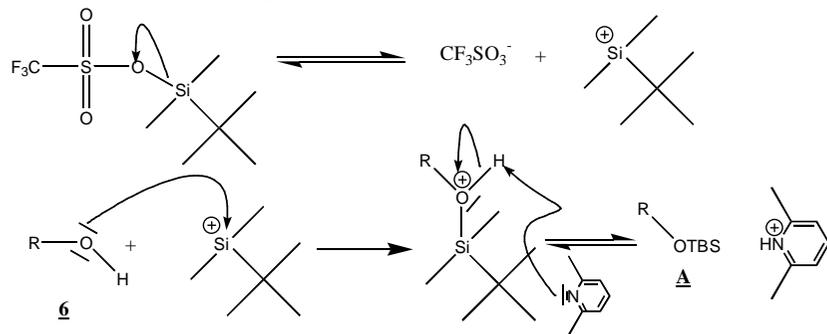
I.8.a. Polarisation de la liaison Si-O :  $\chi(\text{Si}) < \chi(\text{O})$ . Le silicium est le centre électrophile.

I.8.b. C'est un très bon groupe partant car stabilisé par délocalisation électronique.



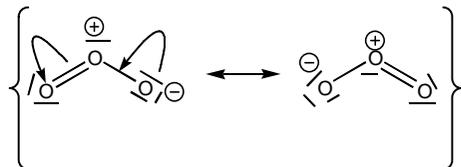
Le groupement  $-\text{CF}_3$  très fortement attracteur sur le plan inductif, stabilise l'espèce en attirant partiellement la charge négative.

**I.8.c.** Mécanisme proposé pour la formation de **A** : le composé **6** sera noté ROH. Un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}1$  a été envisagé en raison de la stabilisation du « carbocation » par l'effet donneur des groupes alkyles.



## II. SYNTHÈSE DE L'ACIDE (-)-TRANS-3-HYDROXYPIPECOLIQUE ET DE L'INTERMÉDIAIRE B

**II.1.** Ozone :

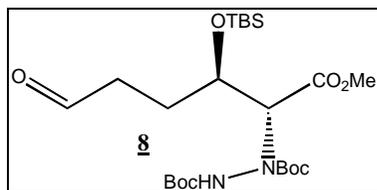


Ces deux formes de Lewis ont un poids statistique équivalent.

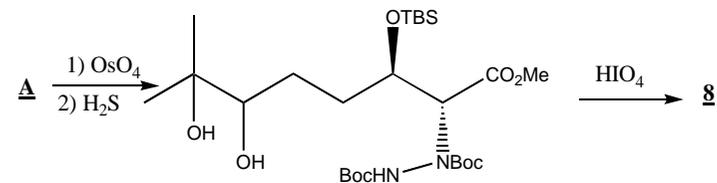
Forme  $\text{AX}_2\text{E}$  dans la théorie VSEPR : forme coudée dérivant du triangle équilatéral.

Angle théorique :  $120^\circ$ .

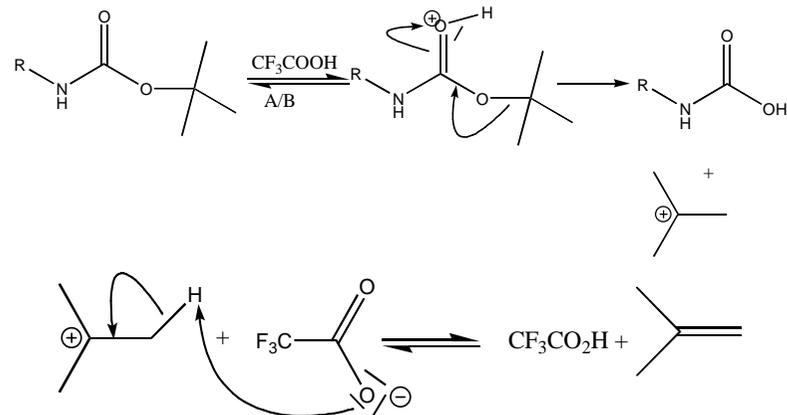
**II.2.**  Produit **8** :



En l'absence d'ozone, on peut imaginer la formation d'un diol, suivie d'une coupure oxydante de celui-ci par l'acide périodique.

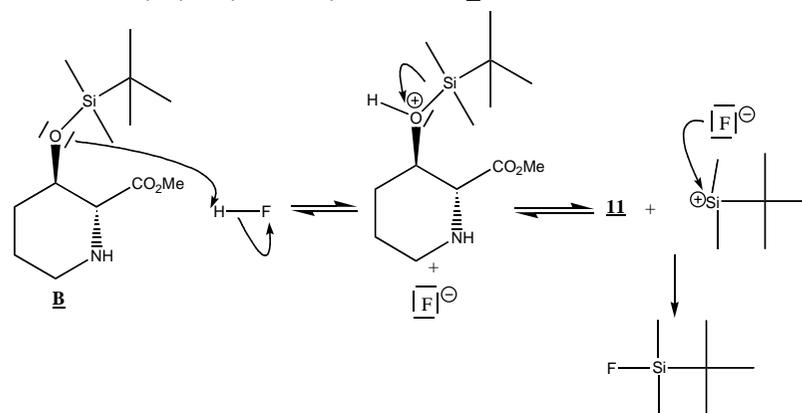


**II.3.a.** Mécanisme proposé pour l'étape 1 :



**II.3.b.** La triéthylamine sert de base pour déprotoner les ions alkylammoniums formés après déprotection des amines et revenir à la forme neutre **10**.

**II.4.** Mécanisme proposé pour la déprotection de **B** :



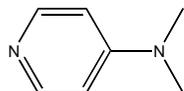
II.5.  Pour passer de **11** au produit final, conditions de saponification avec de la soude :

- 1) NaOH, chauffage
- 2) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Les fonctions présentes dans le composé obtenu sont : une fonction alcool (secondaire), une fonction acide carboxylique, une fonction amine secondaire.

### III. ACCES A LA (-)-SWAINSONINE

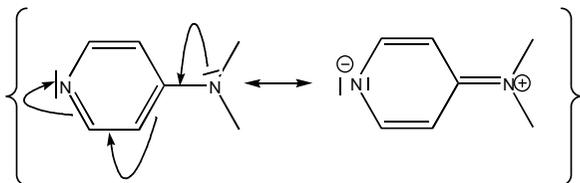
III.1.a



**DMAP**

Composé aromatique car :  
 -structure cyclique  
 -plan  
 - 6 électrons π délocalisés

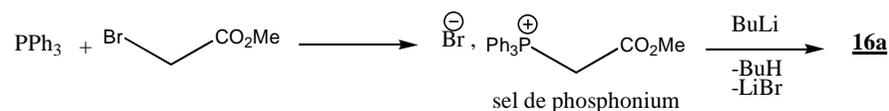
III.1.b C'est l'azote appartenant au cycle pyridinique : sa nucléophilie est renforcée par l'effet mésomère donneur de l'amine en position para :



III.2. Pour passer d'un alcool à un aldéhyde, il faut un oxydant doux comme le réactif de Sarrett : pyridine + trioxyde de chrome (absence d'eau).

III.3. C'est une réaction de Wittig.

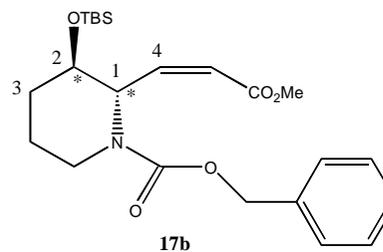
Préparation de **16a** :



III.4. Configuration (E) car d'après les règles C.I.P., les groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison.

Particularité : cette double liaison est conjuguée avec la double liaison C=O de l'ester.

III.5.



2 carbones asymétriques C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>.

Configuration C<sub>1</sub> d'après les règles CIP : **S**  
 car -N > -C<sub>2</sub> > -C<sub>4</sub> > -H

Configuration C<sub>2</sub> d'après les règles CIP : **R**  
 car -OTBS > -C<sub>1</sub> > -C<sub>3</sub> > -H

III.6.  Principe de la CCM :

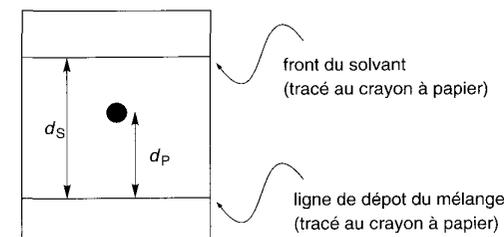
La chromatographie est une méthode de **séparation des constituants d'un mélange**.

La séparation est le résultat des différences de vitesses de migration des composés sur la plaque. Ces vitesses diffèrent par le fait que chaque composé établit des forces intermoléculaires d'intensités différentes avec :

- l'adsorbant (phase stationnaire)
- la phase mobile appelée éluant

Rapport frontal :

Il permet de caractériser quantitativement un produit; on note d<sub>p</sub> et d<sub>s</sub> les distances respectivement parcourues par le produit et par l'éluant.



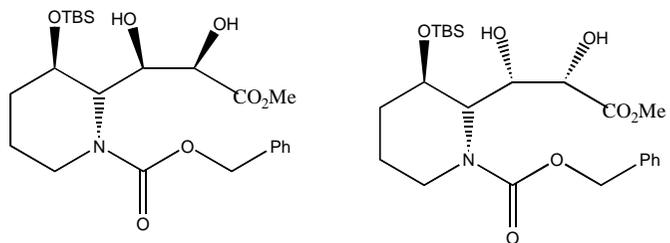
III.7. Spectre I.R. :

- 1720 cm<sup>-1</sup> : C=O ester conjugué
- 1697 cm<sup>-1</sup> : C=O carbamate
- 1625 cm<sup>-1</sup> : C=C conjugué

III.8.

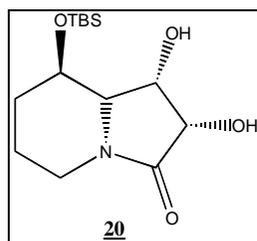
δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution	
7,32	m	5	Hf, Hg et Hh	
6,29	dd	1	Ha	
5,87	d	1	Hb	couplage avec un seul proton Ha
3,95	m	1	Hi	
3,67	s	3	He	aucun voisin

III.9. Avec  $\text{OsO}_4$ , on réalise une syn-dihydroxylation. Deux diastéréoisomères sont obtenus en égales proportions.

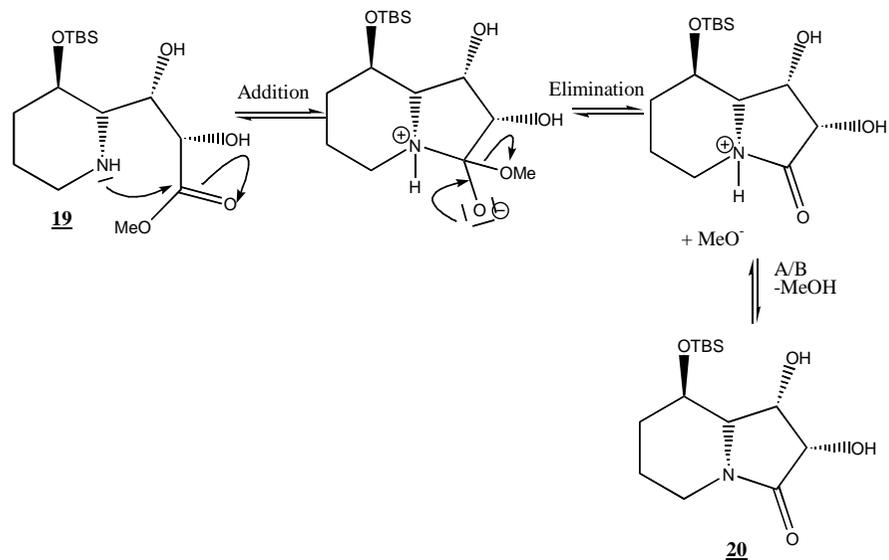


III.10. La chromatographie sur gel de silice sert à séparer les deux diastéréoisomères.

III.11.



Mécanisme de formation :



III.12.

