Devoir Surveillé n°2 : le 08/11/25 Durée : 4h

Instructions générales :

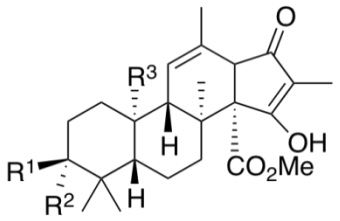
- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend **19** pages.
- Une présentation soignée est exigée : **les principaux résultats doivent être encadrés ou soulignés à la règle, en couleur**.
- **Chaque réponse devra être justifiée** (avec concision). Une réponse correcte mais non justifiée sera considérée comme fausse.
- **L'usage d'une calculatrice est autorisé** pour cette épreuve.
- Les exercices sont indépendants. Ils peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat.

Partie A – Synthèse de l'andrastine (CC INP PC)

La partie A traite d'une approche synthétique récente de l'andrastine C, molécule naturelle appartenant à une nouvelle famille d'antitumoraux potentiels. Cette approche permet de construire le squelette tétracyclique caractéristique de l'andrastine C en 36 étapes.

Pour l'écriture des mécanismes, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de ne se concentrer que sur les groupes caractéristiques concernés. Les données spectrales sont mentionnées en fin de sujet.

Les andrastines A–D sont des molécules naturelles de structure tétracyclique (figure 1), inhibitrices de l'enzyme farnésyl transférase. Depuis leur découverte en 1996 dans des cultures de Penicillium sp. FO-3929, ces molécules ont montré leur capacité d'inhibition de la farnésylation d'un certain nombre de protéines intracellulaires. Des résultats précliniques ont ainsi révélé leur efficacité dans l'inhibition de la prolifération cellulaire tumorale, *in vitro* comme *in vivo*, ce qui en fait de bons candidats pour le traitement de divers cancers.



andrastine A : $R^1 = OAc$, $R^2 = H$, $R^3 = CHO$
andrastine B : $R^1 = OAc$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_2OH$
andrastine C : $R^1 = OAc$, $R^2 = H$, $R^3 = Me$
andrastine D : $R^1 = R^2 = O$, $R^3 = CHO$

Figure 1

Du fait de leurs propriétés biologiques, ces molécules constituent des cibles de choix pour les chimistes organiciens. Dans ce contexte, en 2013, deux équipes de chercheurs japonais ont décrit une approche synthétique de l'andrastine C (*The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 93–103) en préparant le composé **28** à partir de la 2-méthylcyclohexane-1,3-dione **1** *via* les intermédiaires **7**, **15** et **23** (schéma 1) :

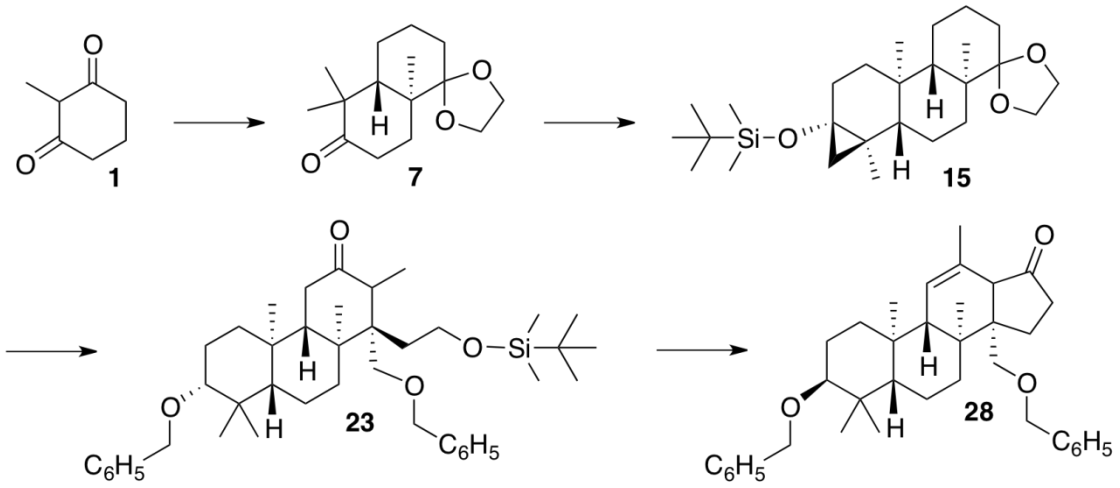


Schéma 1

B1. Synthèse de l'intermédiaire 7

La 2-méthylcyclohexane-1,3-dione **1** réagit avec une solution d'éthanolate de sodium (EtONa) dans l'éthanol (EtOH) pour donner un anion **2** (schéma 2) :

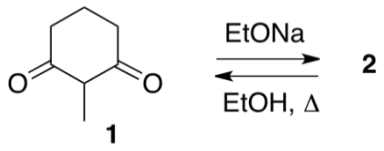


Schéma 2

Q1- Représenter l'anion **2**. Expliquer pourquoi il est formé sélectivement.

Le composé bicyclique **5** peut être obtenu sous la forme d'un mélange racémique à partir de l'anion **2** en suivant la séquence réactionnelle ci-dessous (schéma 3) :

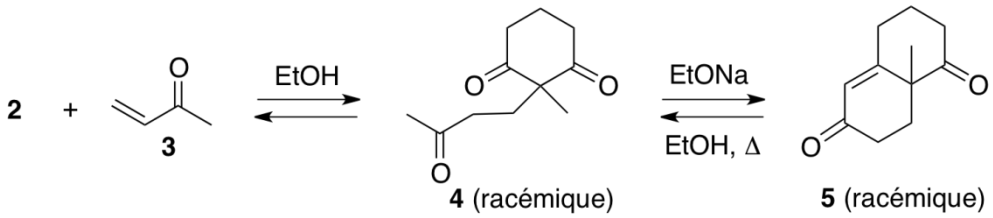


Schéma 3

Q2- Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **4** à partir de l'anion **2** et de la méthylvinylcétone **3**.

Q3- Le produit bicyclique **5** est obtenu sous la forme d'un mélange racémique. Représenter tous les composés du mélange obtenu en convention spatiale de Cram et indiquer leurs proportions relatives.

Q4- Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit bicyclique **5**. Quels noms portent les réactions impliquées dans cette transformation ?

Le composé **5** peut également être préparé en utilisant la L-proline **6** à la place de l'éthanolate de sodium. L'intermédiaire **7** est ainsi obtenu sous la forme d'un unique isomère (schéma 4) :

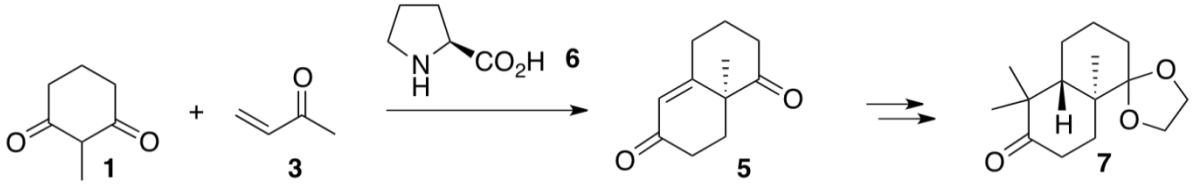


Schéma 4

Q5- Pour l'intermédiaire **7** obtenu, on trouve dans la littérature $[\alpha]_D^{22} = -35$ deg.dm^{-1}.g^{-1}.cm^3 dans le chloroforme ($CHCl_3$). Quel nom porte le symbole $[\alpha]_D^{22}$?
Que signifie le signe « moins » devant le nombre 35 ?

B2. Synthèse de l'intermédiaire 15

Les auteurs préparent tout d'abord le composé bicyclique **9** à partir du composé **7** en deux étapes décrites ci-dessous (schéma 5) :

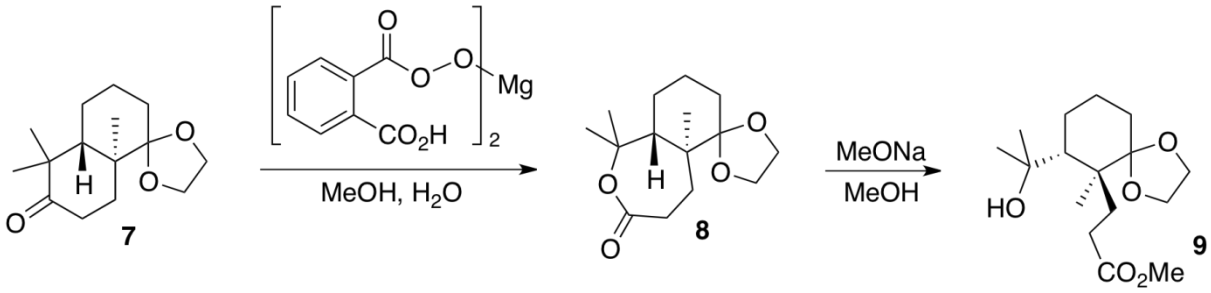
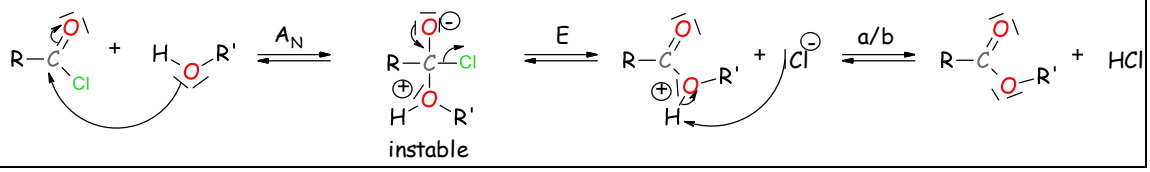


Schéma 5

Q6- Quelle fonction organique est créée lors de la formation du produit **8** ?

Q7- Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **9**. Cette réaction est comparable à l'attaque d'un alcool sur un chlorure d'acyle, dont le mécanisme est fourni sur le document ci-dessous.

Mécanisme d'un alcool sur un chlorure d'acyle de formule générale R-CO-Cl (-Cl est noté -Z dans le mécanisme) :



La déshydratation de l'alcool **9** à l'aide du trichlorure de phosphoryle ($POCl_3$) conduit ensuite à l'alcène **10** en mélange avec un composé **10bis** de même formule brute (schéma 6) :

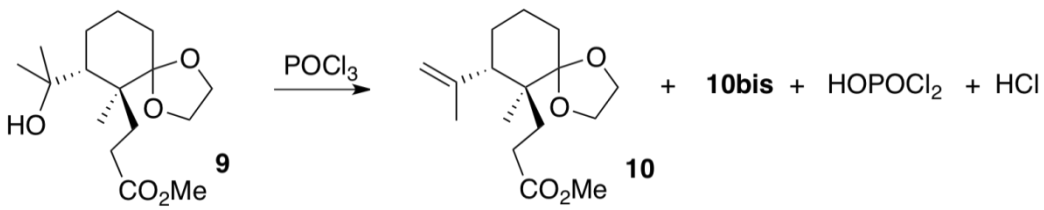


Schéma 6

Q8- Dans la molécule de trichlorure de phosphoryle ($POCl_3$), l'atome de phosphore est lié aux trois atomes de chlore et à l'atome d'oxygène. Donner son schéma de Lewis. Quelle géométrie peut être déduite de la méthode VSEPR pour cette molécule ? Indiquer la valeur théorique des angles de liaison.

Q9- Représenter le produit **10bis**.

Les auteurs obtiennent ensuite l'intermédiaire **15** à partir de l'alcène **10** selon la séquence réactionnelle suivante (schéma 7) :

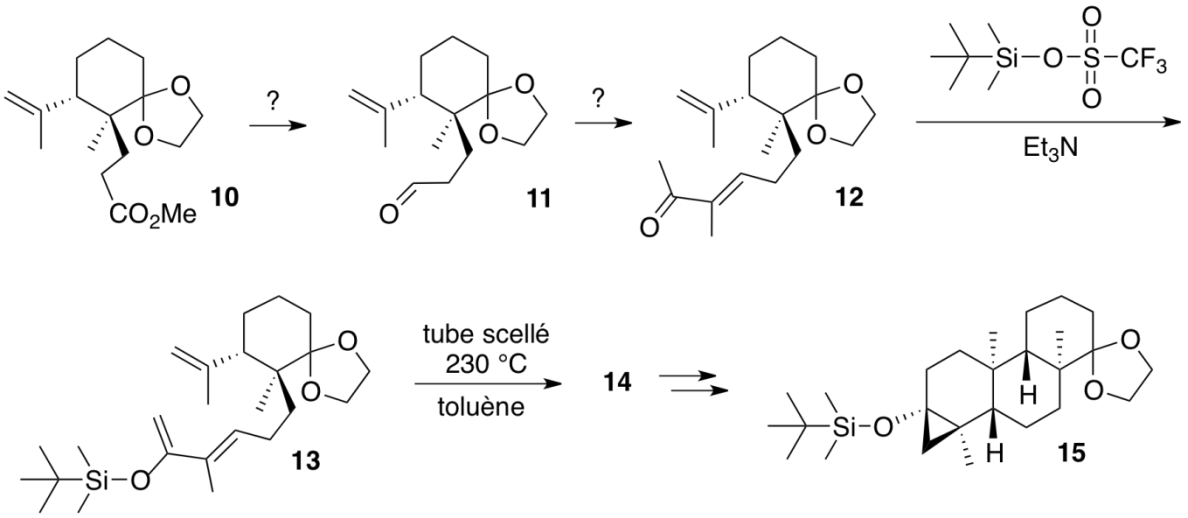


Schéma 7

Q10- Proposer une séquence de réactions permettant d'obtenir l'aldéhyde **11** à partir du composé **10**.

Q11- Les auteurs décrivent le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du produit **11** obtenu à 400 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$). Ce spectre présente, entre autres, deux signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques δ (exprimés en ppm, partie par million), les multiplicités, les constantes de couplage et le nombre d'hydrogènes correspondants sont donnés ci-dessous :

1,75 (singulet large, 3 H)
9,70 ppm (t, ^3J = 2 Hz, 1 H).

Attribuer chacun des signaux à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du composé **11** en RMN ^1H. Justifier la multiplicité du signal à 9,70 ppm.

Q12- Proposer une séquence réactionnelle permettant d'obtenir le produit **12** à partir de l'aldéhyde **11**.

Q13- Le composé **12** conduit rapidement au triène **13** qui, chauffé à 230 °C en tube scellé, donne un produit tétracyclique **14** de même formule brute que le triène **13**. Représenter le produit **14** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

B.3. Synthèse de l'intermédiaire 23

Tout d'abord, le composé tricyclique **20** est synthétisé à partir de l'intermédiaire **15**, selon la suite de réactions ci-dessous (schéma 8) :

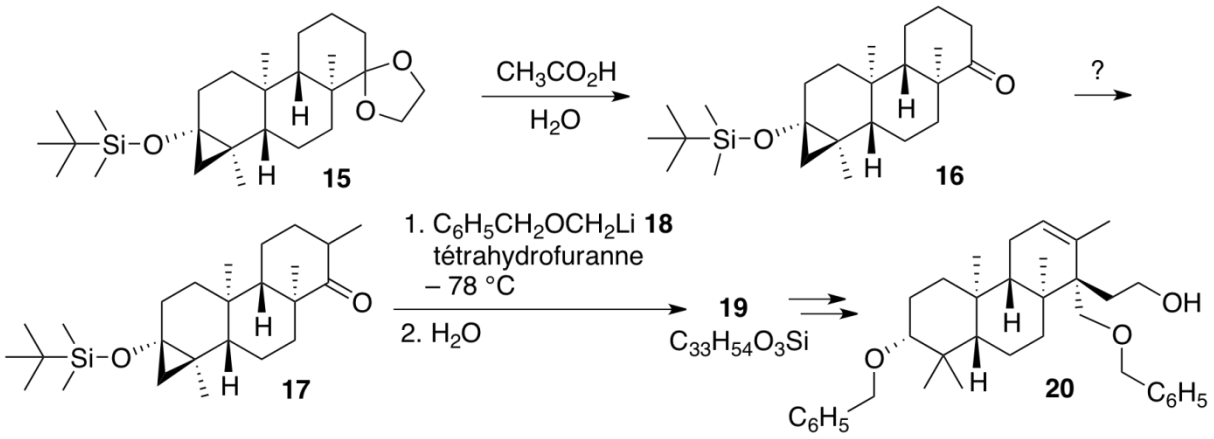


Schéma 8

Q14- Dans la première étape, l'hydrolyse de la fonction acétal de **15** conduit au produit **16**. Expliquer quel a été le rôle de cette fonction dans la synthèse du composé **15**.

Q15- Proposer une séquence réactionnelle permettant d'obtenir le composé **17** à partir de la cétone **16**.

Q16- Un organolithien présente une réactivité comparable à celle d'un organomagnésien vis-à-vis d'une cétone. L'organolithien **18** réagit ainsi avec la cétone **17** pour donner le produit **19** de formule brute $C_{33}H_{54}O_3Si$ après hydrolyse. Représenter le composé **19** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

Le composé tricyclique **20** permet ensuite d'accéder en trois étapes à l'intermédiaire **23** selon la séquence suivante (schéma 9) :

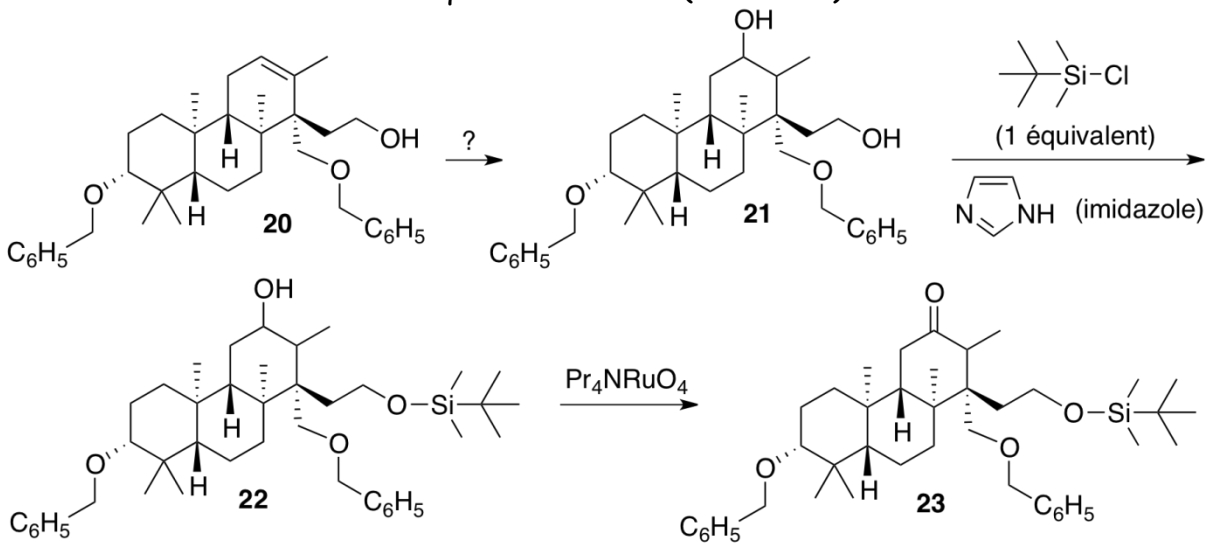


Schéma 9

Q17- 5/2 Proposer une séquence réactionnelle rendant compte de la transformation du composé **20** en produit **21**. Combien de stéréoisomères peuvent être formés lors de cette transformation ? Justifier la réponse. Représenter tous les stéréoisomères formés en convention spatiale de Cram. Quelle relation d'isomérie les lie ?

Q18- Préciser lequel des deux atomes d'azote de l'imidazole possède le caractère le plus basique. Justifier à l'aide de l'écriture de formules mésomères.

Q19- Le silicium se trouve en dessous du carbone dans la classification périodique et possède de ce fait une réactivité similaire. En considérant la réactivité du silicium identique à celle du carbone, proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **22** en précisant bien le rôle de l'imidazole. Justifier pourquoi seul un groupe hydroxyle de la molécule **21** réagit.

Q20- Le spectre de l'intermédiaire **23** obtenu par spectroscopie infrarouge (IR) présente, entre autres, une bande d'absorption intense au nombre d'onde de 1 705 cm^{-1}. Proposer une attribution de cette bande d'absorption à un (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans l'intermédiaire **23**.

B4. Accès à l'intermédiaire 28

La fin de la synthèse de l'intermédiaire **28** est effectuée en quelques étapes à partir du composé **23** (schéma 10) :

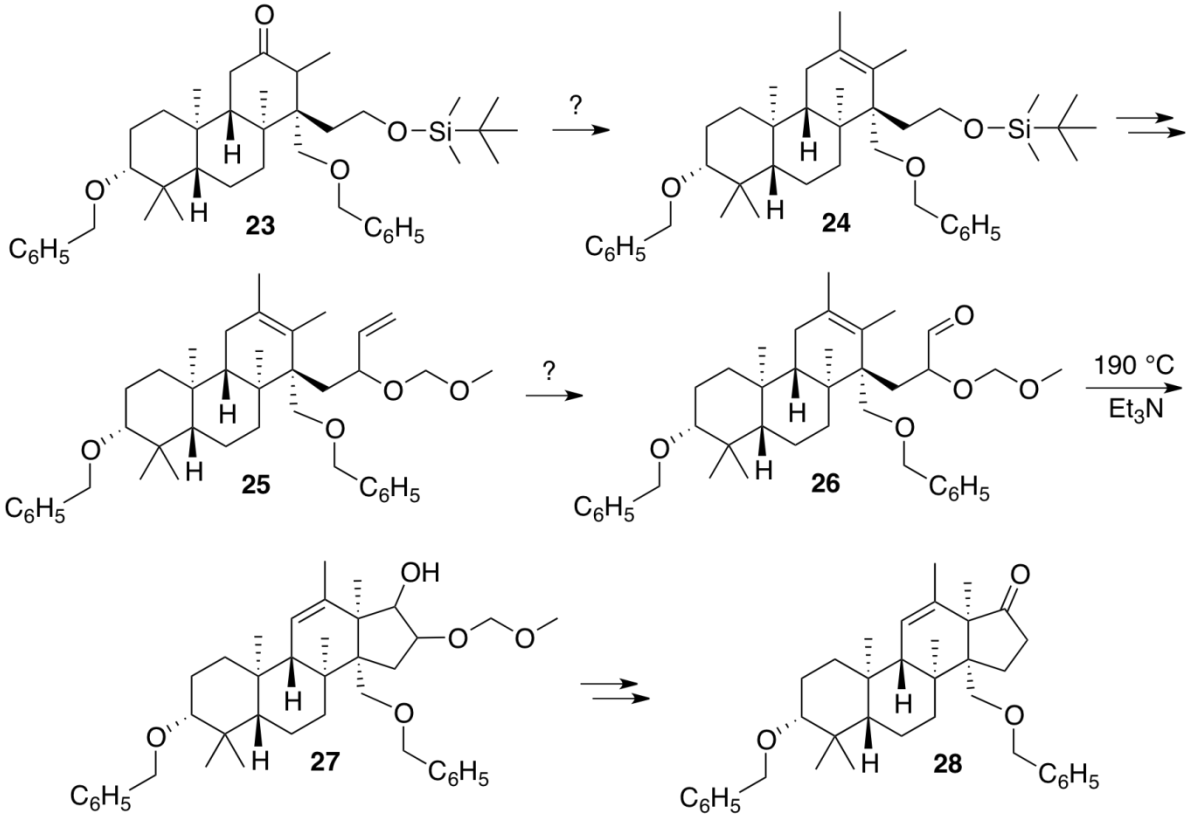


Schéma 10

Q21- Proposer une séquence réactionnelle pour former l'alcène **24** à partir de la cétone **23**.

A 190 °C et en présence de triéthylamine (Et_3N), le composé tricyclique **26** conduit à la formation du produit tétracyclique **27** via l'intermédiaire ***A*** (figure 2) :

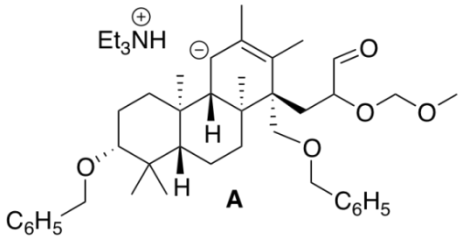


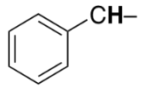
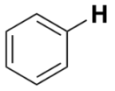
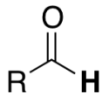
Figure 2

Q22- Donner une forme mésomère limite de la partie anionique de l'intermédiaire ***A***.

Q23- Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **27** à partir de l'intermédiaire ***A*** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

Données spectrales :

RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques

Protons	δ (ppm)
–C**H**–CH_2–	0,8 – 1,2
–C**H**–CH=CH–	1,5 – 2,4
	2,3 – 2,8
R–CO_2–C**H**–	3,5 – 4,5
–C**H**–N–	3,5 – 4,2
–C**H**–O–	3,5 – 4,2
RC**H**=C**H**R'	4,6 – 7,0
	7,2 – 7,9
	9,1 – 10,3

Infrarouge : nombre d'onde de vibration de quelques liaisons

Liaison	σ (cm^{-1})	Intensité
O–H alcool	3 200 – 3 600	Intense et large
O–H acide	2 500 – 3 300	Intense et large
C=O ester	1 735 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O cétone	1 705 – 1 725	Intense
C=O acide	1 700 – 1 720	Intense
C=O aldéhyde	1 700 – 1 710	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 – 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 – 1 650	Faible

Partie B – Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ (CC INP PC)

Le bore, élément de la 2ème période et de la 13ème colonne de la classification périodique, est, sous forme de corps simple, un métalloïde noir, brillant et dur.
Il se combine avec de nombreux éléments pour former, par exemple, des borures avec des métaux moins électronégatifs que lui, des borates ou des perborates avec l'oxygène et du borane ou des borohydrures avec l'hydrogène.
Le tétrahydruroborate de sodium NaBH4, aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydrure H^- mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs à combustion.

Q1. Écrire la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Préciser les nombres quantiques des orbitales atomiques de valence du bore.

Q2. Représenter schématiquement ces orbitales de valence.

Q3. Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydruroborate BH_4^- et préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'« hydrure ».

On envisage, dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel BH_5, la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de BH_4^- dans la géométrie plan-carrée.
On suppose que l'atome de bore est à l'origine d'un repère orthonormé et que les 4 atomes d'hydrogène sont positionnés sur les axes Ox et Oy, aux quatre sommets d'un carré. Différentes informations sur des orbitales atomiques (OA) et moléculaires (OM) sont fournies dans les données.

Q4. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des OM du dihydrogène H_2. Préciser la symétrie σ ou π et le caractère liant ou anti-liant de ces OM.

Q5. Montrer que le diagramme d'énergie des OM du fragment H_4 est constitué de 3 niveaux d'énergie, dont l'un est dégénéré. Attribuer, à chacune des OM du fragment H_4 représentées dans les données, un niveau d'énergie.

Q6. Indiquer les interactions possibles entre les OA du bore et les OM du fragment H_4. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des 4 OM de BH_4^-, dans la géométrie plan-carrée, de plus faibles valeurs d'énergie.

On s'accorde sur le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale frontalière HO (haute occupée) permet de prévoir la géométrie d'un édifice. Le diagramme d'énergie, présenté **figure 5**, montre l'évolution des énergies des seules OM occupées dans la géométrie plan-carrée précédemment étudiée pour l'un des diagrammes et dans la géométrie déterminée en **Q3** pour l'autre diagramme.

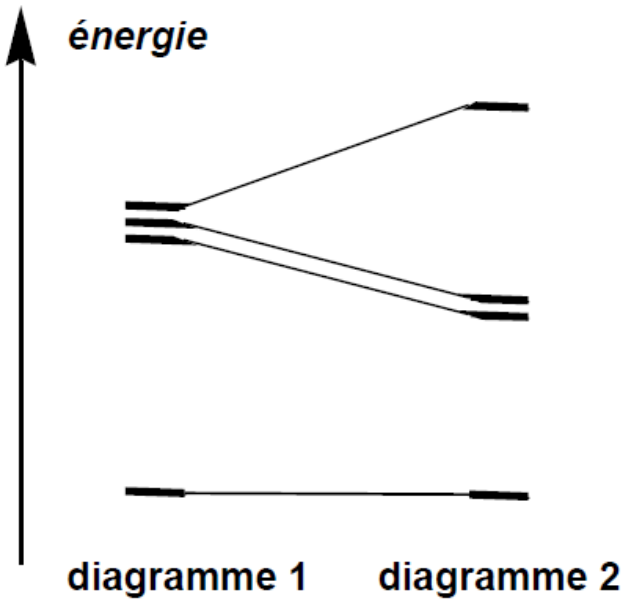


Figure 5

Q7. Attribuer chacun de ces diagrammes d'énergie à une géométrie possible de BH_4^-. Y-a-t-il accord entre le modèle VSEPR et celui des OM ? Justifier.

Q8. En déduire, à partir de cette étude orbitalaire et des différentes données fournies en fin de sujet, une (des) structure(s) possible(s) de l'espèce chimique BH_5.

Données à 298 K

Constantes : Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : $R \approx 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}
$(RT/F)ln10 \approx 0{,}06$ V avec $F = 96\,500$ C·mol^{-1}

Rayons covalents et ioniques en nm :

Espèce	H	B	Na
Rayon covalent (nm)	0,040	0,080	
Rayon ionique (nm)	0,160 (hydrure H^-)	0,030	0,1

Électronégativité (Pauling) : χ(B) = 2,04 ; χ(H) = 2,20

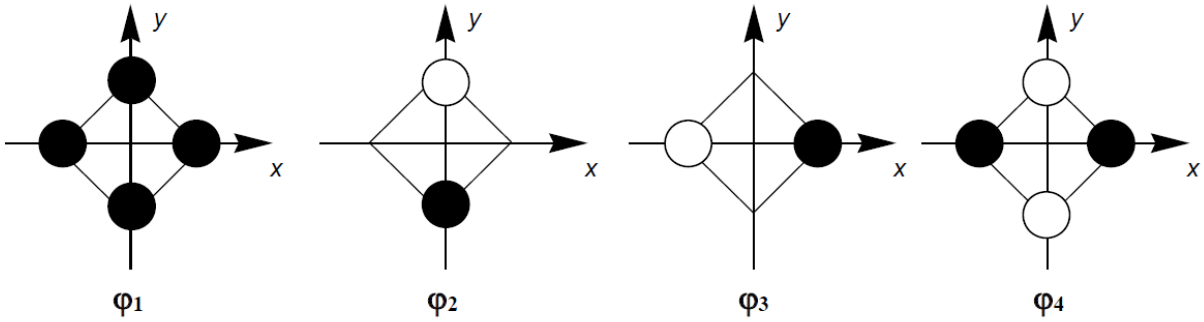
Masse molaire en g·mol^{-1} : M(H) = 1,0 ; M(B) = 11 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16 ; M(Na) = 23

Valeurs d'énergie des orbitales atomiques de valence du bore : – 14,7 eV et – 5,7 eV

Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires du fragment H_4 :

– 16,6 eV, – 13,6 eV (niveau d'énergie dégénéré) et – 9,6 eV

Allure conventionnelle des orbitales moléculaires du fragment H_4 :



Coefficients des OA pour les 4 OM de BH_4^-, dans sa géométrie « réelle », de plus faibles valeur d'énergie :

OA / OM	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	sH_1	sH_2	sH_3	sH_4
$1a_1$	0,50	0	0	0	0,24	0,24	0,24	0,24
$1t_{2z}$	0	0	0	0,40	0	0	0,52	– 0,52
$1t_{2y}$	0	0	0,40	0	0,52	– 0,52	0	0
$1t_{2x}$	0	– 0,40	0	0	0,37	0,37	– 0,37	– 0,37

Partie C – Le cyanure de potassium
(CC INP PC)

A température ambiante sous pression atmosphérique, le cyanure de potassium de formule KCN se présente sous forme d'un composé cristallin incolore semblable au sucre et très soluble dans l'eau. Très toxique pour les mammifères, il a notamment été utilisé comme mort aux rats jusqu'en 1970. Il constitue l'une des seules substances qui forme des composés solubles de l'or dans l'eau et est ainsi utilisé en bijouterie pour exécuter des dorures, ainsi que pour extraire l'or du minerai. Le cyanure de potassium présente en outre de nombreuses applications en chimie organique.

Partie I - Structure et synthèse du cyanure de potassium

À 25 °C et sous pression atmosphérique, la structure cristallographique du cyanure de potassium est analogue à celle du chlorure de sodium NaCl : les anions CN^- occupent tous les nœuds d'un réseau Cubique à Faces Centrées et les cations K^+ occupent tous les sites octaédriques. Chacun des ions sera assimilé à une sphère.

Q1. Représenter la maille conventionnelle légendée du cyanure de potassium et vérifier la stœchiométrie du cristal.

Q2. Justifier quantitativement le fait que le cyanure de potassium soit " très soluble dans l'eau" à 298 K, en négligeant la basicité des ions cyanures CN^-.

La **figure 7** représente le diagramme des niveaux d'énergie des Orbitales Moléculairés (O.M.) de l'ion cyanure.

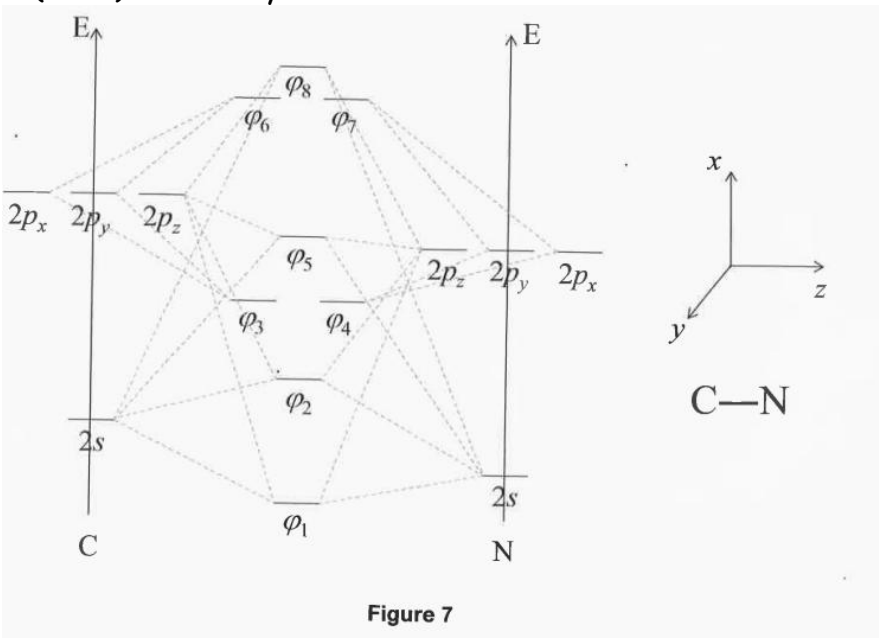


Figure 7

La **figure 8** représente les surfaces d'isodensité des OM de l'ion cyanure :

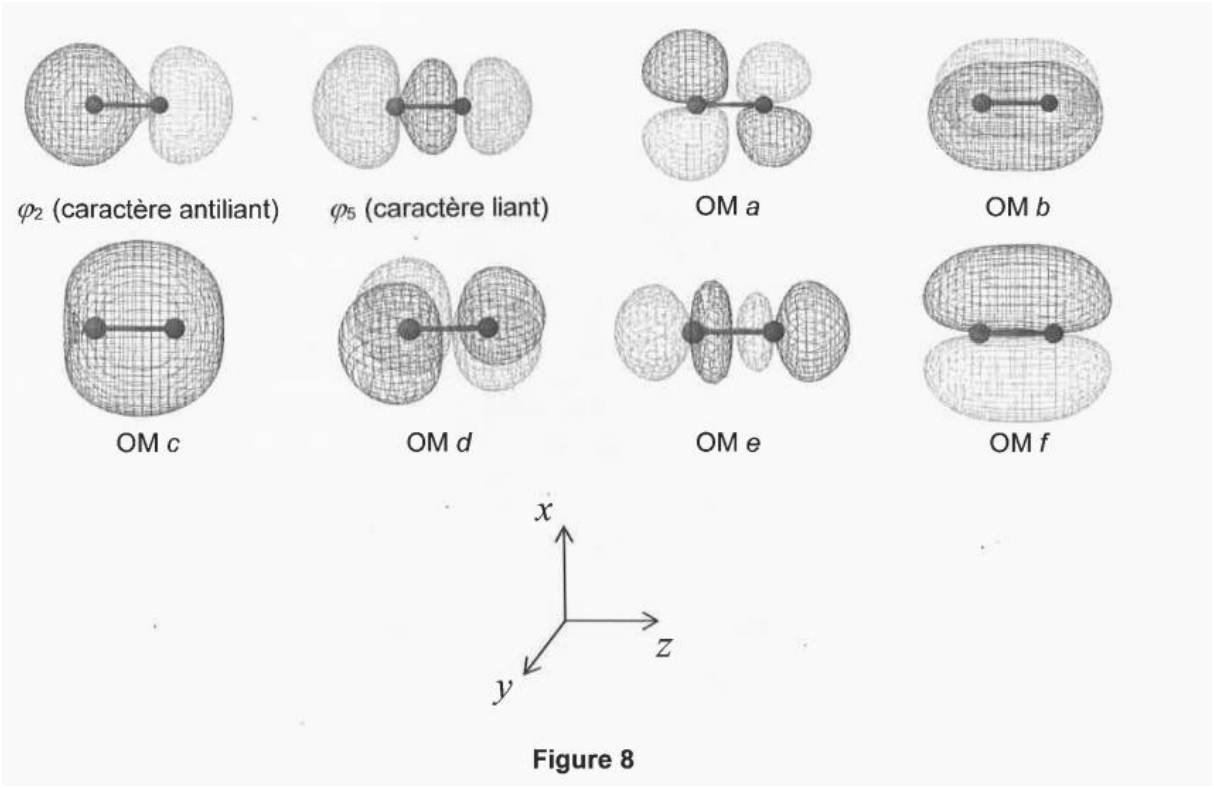


Figure 8

Q3. Attribuer les surfaces d'isodensité des O.M. de de la figure **8** aux niveaux d'énergie des O.M φ_i de la **figure 7**. Préciser le type σ ou π de chacune de ces O.M. de a à f ainsi que son caractère liant, non liant ou antiliant.

Q4. Établir la configuration électronique de l'ion cyanure CN^- et confronter la structure de Lewis et le modèle des O.M. pour décrire l'ion cyanure.

L'une des synthèses les plus répandues du cyanure de potassium est réalisée en milieu aqueux tamponné à pH = 12,0 par traitement d'une solution aqueuse de potasse ($K^+(aq) + HO^-(aq)$) considérée en excès par un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide cyanhydrique HCN(aq) de concentration C_a = 1,75 mol.L^{-1} selon la transformation modélisée par la réaction d'équation chimique :

$$HCN(aq) + HO^-(aq) = H_2O(l) + CN^-(aq)$$

On obtient alors une solution aqueuse de cyanure de potassium ($K^+(aq) + CN^-(aq)$). Plusieurs étapes non détaillées ici permettent d'isoler le cyanure de potassium sous forme solide.

Q5. Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.

Q6. Proposer un protocole opératoire permettant de synthétiser 1,0 L d'une solution tampon à pH = 12,0 et de concentration totale en quantité de matière d'espèces dissoutes phosphorées 1,0 mol.L^{-1} à l'aide de tout

matériel de laboratoire nécessaire, d'eau distillée et des espèces solides suivantes : $NaH_2PO_4(s)$, $Na_2HPO_4(s)$, $Na_3PO_4(s)$. On justifiera clairement le protocole proposé.

Q7. En considérant la transformation de la synthèse comme quantitative, estimer le volume V_a d'acide cyanhydrique aqueux nécessaire pour synthétiser une masse de 1,00 kg de cyanure de potassium. Détailler le calcul.

La **figure 9** représente le diagramme potentiel-pH à 298 K faisant apparaître les domaines de stabilité des espèces HOCN(aq), CNO^-(aq), HCN(aq), CN^-(aq) délimités en trait plein. Les frontières correspondant au diagramme potentiel-pH de l'eau ont été ajoutées en pointillés. La concentration de tracé est fixée à $C_{tracé} = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} et représente la concentration totale en espèces dissoutes ; à la frontière entre les domaines de stabilité de deux espèces dissoutes, leurs concentrations sont considérées comme égales.

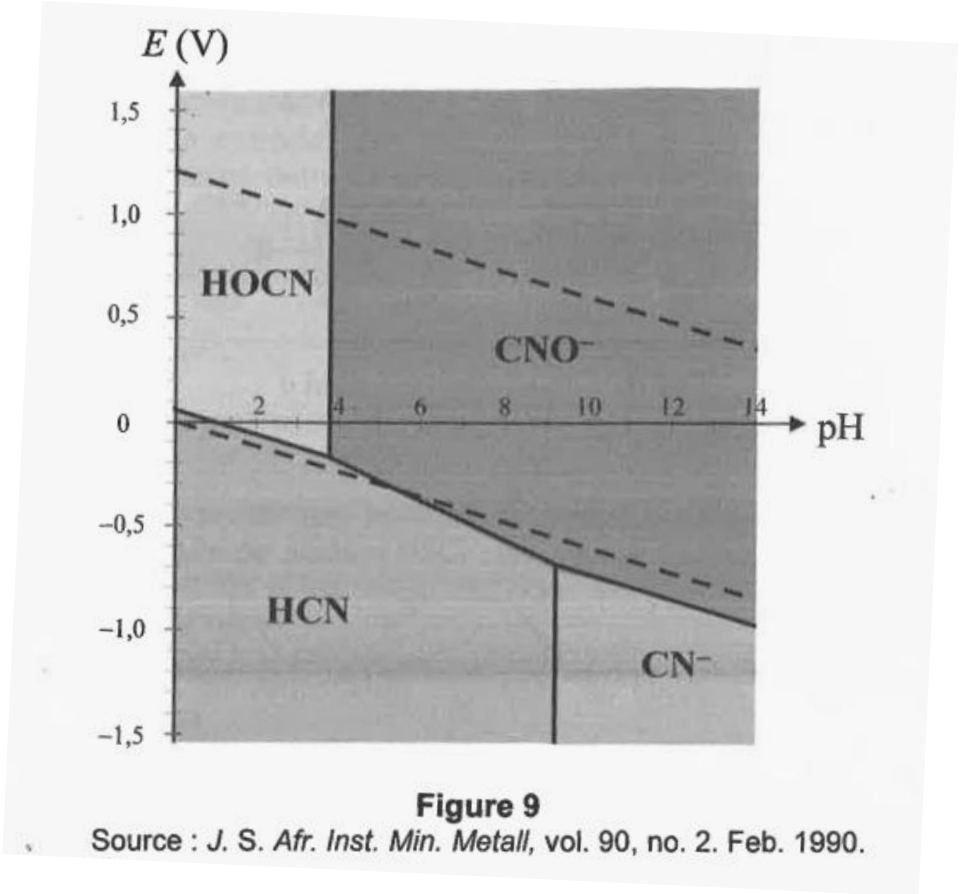


Figure 9
Source : *J. S. Afr. Inst. Min. Metall*, vol. 90, no. 2. Feb. 1990.

Q8. A l'aide de la **figure 9**, déterminer la valeur du pK_a de deux couples acide-base du système étudié à définir ; justifier succinctement.

Q9. Montrer par un calcul que la transformation de l'acide cyanhydrique en cyanure de potassium est quantitative au pH retenu pour la synthèse.

En réalité, les ions cyanure réagissent lentement en milieu aqueux basique désaéré.

Q10. En utilisant la **figure 9**, justifier cette transformation. Ecrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation et déterminer approximativement sa constante thermodynamique d'équilibre à 298K en utilisant la même figure. Conclure.

Une étude cinétique de cette transformation des ions cyanure en milieu aqueux a été réalisée par M.D Adams en 1990. Dans cette étude, l'auteur fait l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k_1[CN^-]^a$$

a étant l'ordre partiel par rapport à CN^- et k_1 la constante de vitesse de la réaction.

L'auteur prépare initialement à 50°C un volume V = 1,0 L d'une solution aqueuse de cyanure de potassium ($K^+(aq)+CN^-(aq)$) de concentration initiale $C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} dans un milieu tamponné de pH = 13,3. Il effectue un suivi de la concentration $C(t)$ en ions cyanure CN^- du mélange réactionnel en titrant à différents instants t_i un échantillon de volume V' = 10,0 mL du milieu réactionnel par une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) de concentration $C_{Ag} = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Chacun des titrages réalisé aux différents instants t_i est suivi par potentiométrie. Les résultats d'une régression linéaire associée au suivi cinétique de la réaction figurent sur la courbe de la **figure 10** où $C(t)$ est exprimé en mol.L^{-1}. Les barres d'erreurs apparaissent pour chaque point expérimental.

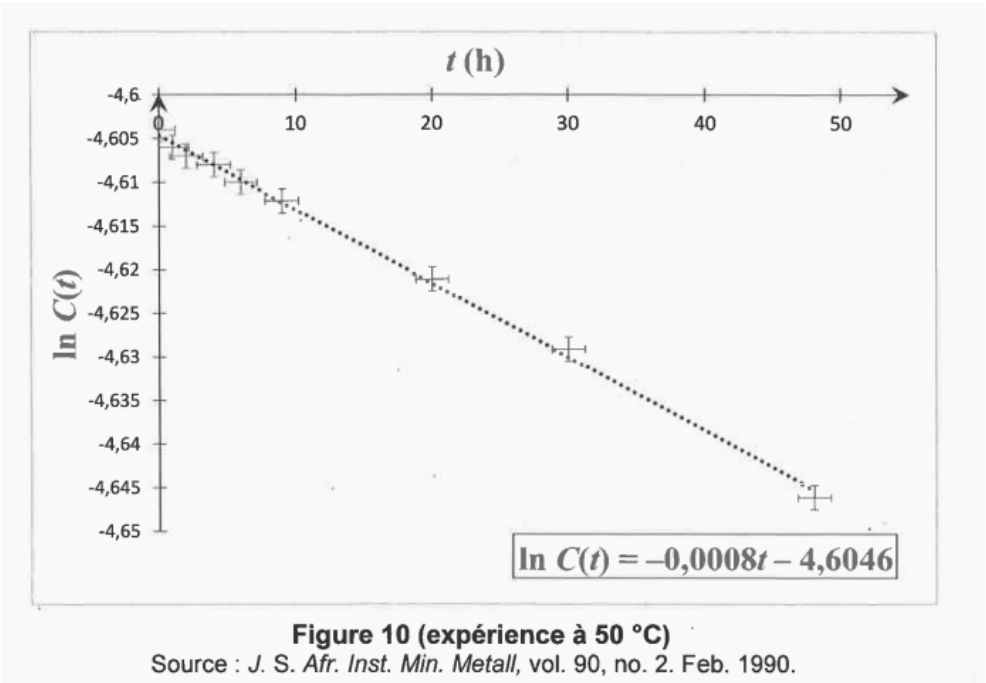


Figure 10 (expérience à 50 °C)
Source : *J. S. Afr. Inst. Min. Metall,* vol. 90, no. 2. Feb. 1990.

La même expérience est répétée aux températures de 72 °C, 81 °C et 95 °C et l'exploitation des résultats obtenus a permis à M.D. Adams d'accéder aux

constantes de vitesse k_1 à ces températures. Les résultats sont regroupés dans le **tableau 1** :

Température (°C)	Valeur de k_1 (h^{-1})
72	$1{,}13 \cdot 10^{-2}$
81	$1{,}85 \cdot 10^{-2}$
95	$7{,}90 \cdot 10^{-2}$

Tableau 1
Source : *J. S. Afr. Inst. Min. Metall*, vol. 90, no. 2. Feb. 1990.

Q11. Indiquer quelle opération doit être réalisée entre le prélèvement de l'échantillon de volume V' et la réalisation du titrage des ions cyanures par les ions argent (I).

Q12. Proposer un montage permettant de suivre le potentiel de la solution au cours du titrage, en expliquant succinctement le principe de la mesure.

Q13. Écrire l'équation de la réaction support de titrage et déterminer sa constante thermodynamique d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.

Le volume équivalent mesuré pour l'une des courbes de titrages est de $V_{Ag,eq}$ = 9,62 mL.

Q14. Déterminer les coordonnées du point expérimental de la **figure 10** correspondant à cette courbe de titrage.

Q15. Indiquer une autre méthode physique que la potentiométrie qui aurait permis de suivre ce même titrage. En utilisant les données, expliquer comment la grandeur caractéristique associée à cette méthode physique aurait varié au cours du titrage et permis ainsi d'accéder à la concentration en ions cyanures CN^- dans l'échantillon prélevé.

Q16. En utilisant la **figure 10**, déterminer l'ordre partiel a par rapport à CN^- ainsi que la valeur de la constante de vitesse k_1 à 50°C en détaillant le raisonnement.

Q17. En utilisant les résultats du **tableau 1**, déterminer la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction en détaillant le raisonnement.

Données relatives à la partie C à 298 K

Numéros atomiques

Élément	H	C	N	K	Au
Z	1	6	7	19	79

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	N	O	Na	P	K	Au
M (g·mol^{-1})	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	31,0	39,1	197,0

Constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température)

Couple	$H_2PO_4^-(aq)$ / $HPO_4^{2-}(aq)$	$HPO_4^{2-}(aq)$ / $PO_4^{3-}(aq)$
pK_a	7,2	12,3

Constante d'autoprotolyse de l'eau : pK_e = 14,0

Produits de solubilité (supposés indépendants de la température)

Couple	KCN(s)	AgCN(s)
pK_s	– 2,08	15,8

Potentiels standard à *pH* = 0 (les espèces qui n'apparaissent pas sont supposées électropassives)

Couple	$H_3O^+(aq)/H_2(g)$	$Au(CN)_2^-(aq)/Au(s)$	$O_2(g)/ H_2O(l)$
$E°$ (V)	0,00	– 0,60	1,23

Surpotentiels anodiques en oxydation (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$O_2(g)/H_2O(l)$ sur plomb	$O_2(g)/H_2O(l)$ sur acier
η (V)	+ 0,6	+ 1,0

Surpotentiels cathodiques en réduction (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$H_2O(l)/H_2(g)$ sur plomb	$H_2O(l)/H_2(g)$ sur acier
η (V)	– 0,9	– 0,4

Conductivités molaires ioniques (supposées indépendantes de la température)

Espèce	$Ag^+(aq)$	$NO_3^-(aq)$	$K^+(aq)$	$CN^-(aq)$
λ_i (mS·m^2·mol^{-1})	6,2	7,1	7,3	7,8

À 298 K : $RT\ln(10)/F$ = 0,06 V

Constante de Faraday : $F = 9{,}65 \cdot 10^4$ C·mol^{-1}

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1}

Conversion d'unités de température : $T = \theta + 273$ avec T en K et θ en °C

FIN